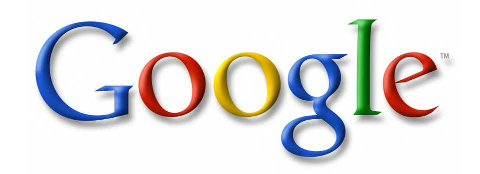
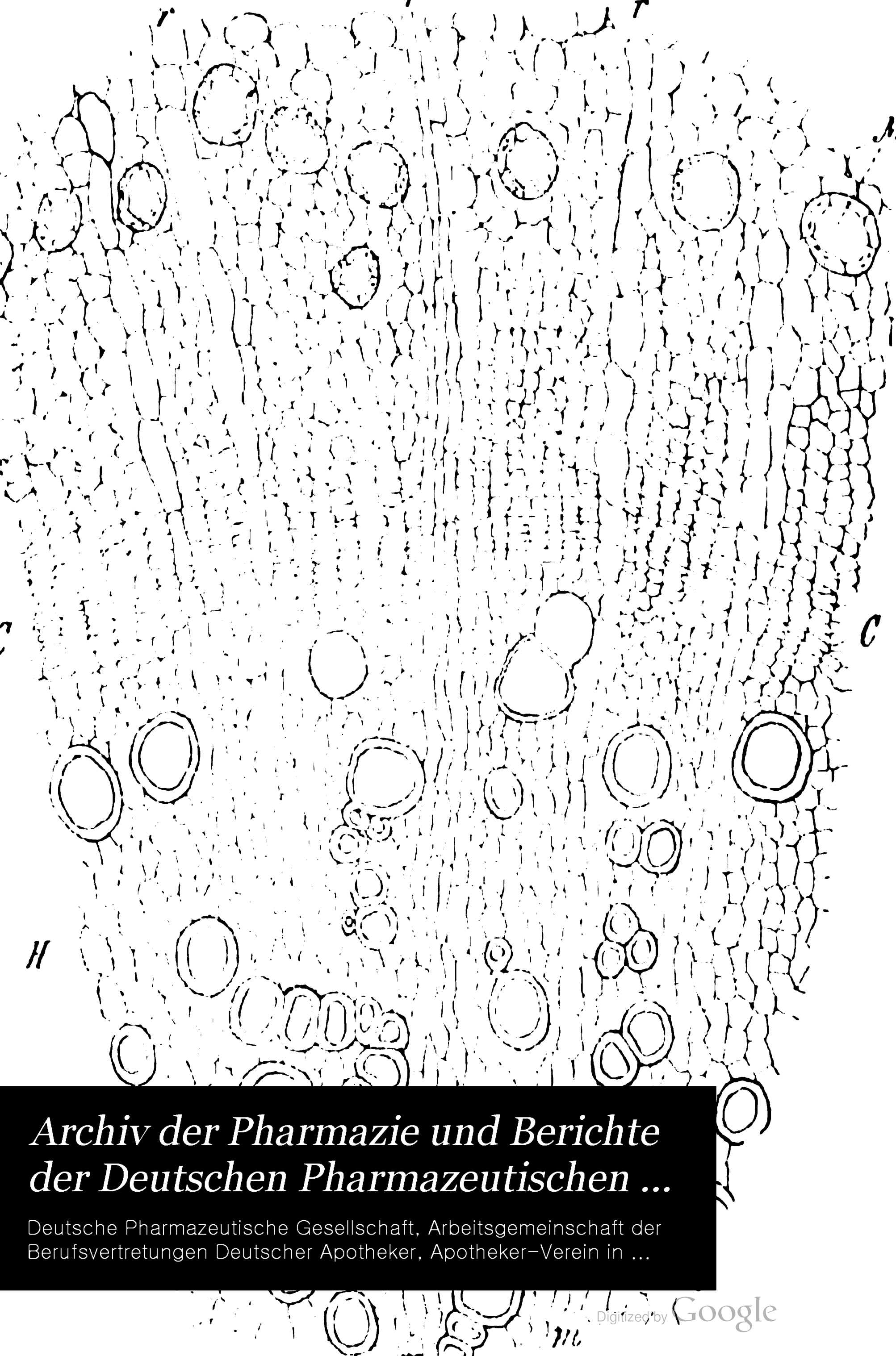
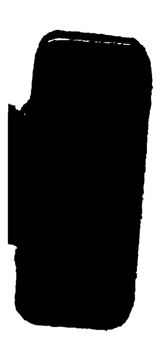
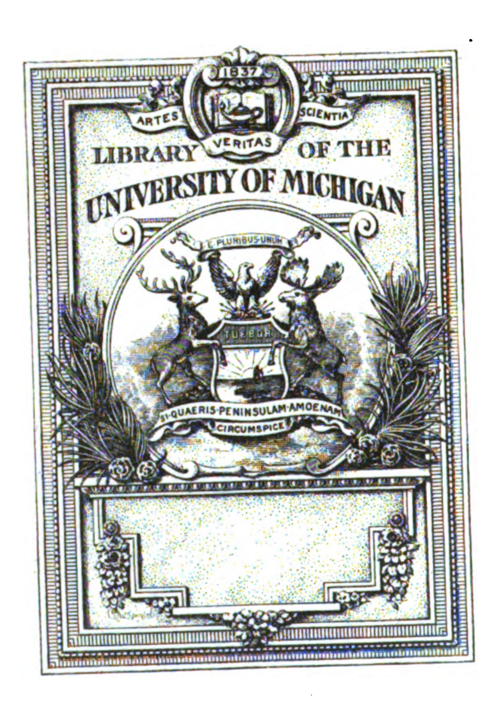




Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen ...

Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft, Arbeitsgemeinschaft der Berufsvertretungen Deutscher Apotheker, Apotheker-Verein in ...




1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben vom Vorstande unter Redaction

von

E. Reichardt.

XIII. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.
In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.
1886.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

CCXXIV. Band.
Dritte Reihe, XXIV. Band.

Herausgegeben

vom

Vorstande des deutschen Apothekervereins unter Redaction

von

E. Reichardt.

65. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.
In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.
1886.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 1. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Ueber den Wurmsamen und die quantitative Bestimmung des Santonins.

Der Pharmaceutischen Section an der Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Strassburg am 18. September 1885 vorgetragen von F. A. Flückiger.

Nachdem das Santonin im Jahre 1830 in bekannter Weise [1] aus der Apotheke hervorgegangen war, nahm E. Merck in Darmstadt im Jahre 1833 die Darstellung desselben in die Hand und führte diese in immer grösserem Masstabe aus, nachdem sich das Santonin in Darmstadt als Anthelminthicum bewährt hatte. Die Einführung desselben in die wissenschaftliche Medicin ist aber hauptsächlich das Verdienst eines Mannes, der seinen Namen ruhmvoll auf einem ganz anderen Gebiete verewigt hat. Julius Robert Mayer aus Heilbronn war es, welcher im Juli 1838 zur Erlangung der Doctorwürde der Universität Tübingen die Dissertation „Ueber das Santonin“ (46 Seiten, 8°, Heilbronn 1838) vorlegte, in welcher er 2 Dutzend Fälle der Anwendung des neuen Wurmmittels besprach und dadurch die Aufmerksamkeit der Aerzte in weitesten Kreisen auf dasselbe lenkte.

Erst nach Jahrzehnten begannen auch andere Fabriken sich an der Lieferung des mehr und mehr begehrten Santonins zu betheiligen, was bisweilen mit Schwierigkeiten verbunden war. So z. B. wurde der bezügliche Versuch von dem doch sonst so findigen H. Trommsdorff in Erfurt nach einigen unbefriedigenden Erfahrungen alsbald aufgegeben.[2] Aber später verlegten sich die Firmen Gehe & Co. in Dresden, C. F. Böhringer & Söhne in Mannheim, Joh. Diedr. Bieber in Hamburg ebenfalls auf die Darstellung des Santonins und

1) Flückiger, Pharmakognosie 782.

2) gef. Mittheilung des Herrn Joh. Diedr. Bieber.

schliesslich gesellten sich derselben noch bei T. and H. Smith in Edinburgh, Charles Pfitzer in New-York und endlich H. Mauer & Co. in Orenburg.

Neben dem Hause Merck brachte es zuerst das Haus Gehe & Co. (1876), hierauf die Firma Joh. Diedr. Bieber in Hamburg, fertig, eben so gut Santonin herzustellen.

Die Artemisia, welche das Santonin enthält, scheint in sehr grosser Verbreitung in den ungeheuren Steppengebieten einheimisch zu sein, welche man nur sehr ungefähr durch den 40. und 50. Breitengrad und den 80. und 65. Meridian östlich von Greenwich umgrenzen mag. Wenn man aber, wie es wohl gerechtfertigt ist, in der betreffenden Artemisia [1] eine Form der Linné'schen Artemisia maritima zu erblicken geneigt ist, so ist für diese auch noch ein sehr grosser Theil des westlichen, asiatisch-europäischen Florengebietes mit herbeizuziehen. Den Systematikern und Pflanzengeographen muss es überlassen bleiben, zu entscheiden, ob sie schliesslich die Wurmsamenpflanze als eine besondere Art, Artemisia Cina, A. Contra, A. Stechmanniana oder A. pauciflora festhalten wollen. Sicher ist, dass die santoningebende Pflanze in ganz ungeheurer Menge im Gebiete des Arys wächst, welcher sich in ungefähr 68° 20′ östl. Länge in der Ssyr-Darja, den Jaxartes der Alten, ergiesst. Nur wenig südlich von der Mündung liegen die Ruinen der Stadt Otrar, welche nach den italienischen Handelsbüchern des XIV. Jahrhunderts [2] an einer der grossen innerasiatischen Handelsstrassen lag, auf welcher die blühenden italienischen Handelsrepubliken den merkwürdigen Verkehr mit dem fernsten Osten betrieben. [3] Damals mag also wahrscheinlich der Wurmsamen schon aus dieser Gegend von den Venezianern, Florentinern und Genuesen geholt worden sein und zwar bildete er bereits einen so bedeutenden Posten, dass er z. B. nicht nur Wurmsamen, Semi da vermi [4], oder Wurmsämlein, Semente da vermi [5], sondern schlechtweg Sämlein,

---

1) vergl. Flückiger, l. c. 777.

2) Flückiger, l. c. 1012 (Pegolotti). — Flückiger u. Tschirch, Grundlagen der Pharmacognosie 1885. 25.

3) vergl. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter II (1879) 232. 239.

4) Cecchetti, La medicina in Venezia nel 1300. Archivio Veneto XXV (1883) 375.

5) ebenda XXVI, ad ann. 1316.

Semenzina, Sementina[1] hiess, woraus die Benennung Semen Cinae im medicinisch-pharmaceutischen Latein entstand.

Es ist demnach nicht mehr die offene, unbegrenzte Steppe, welche so ganz vorzugsweise und zwar, wie es scheint, mit Ausschluss anderer Artemisia-Arten von der Wurmsamenpflanze bewohnt wird. Die Steppe östlich vom Ssyr-Darja nähert sich ostwärts allmählich dem Gebirgsrande des Kara Tau, Ala Tau, Talas Tau und wie die Ketten alle heissen, welche in nicht allzu weitem Abstande den Gebirgswinkel bilden, in dessen Öffnung, an einem Nebenflusse des Arys, die 1865 von den Russen eroberte Stadt Tschimkent (Chemkend) in $59^{1}/_{2}$° östl. Länge und 42° nördl. Breite mit ihren ungefähr 6000 Einwohnern liegt; ihr Name —, Torfstadt bedeutend, spricht schon für veränderte klimatische Verhältnisse.

In so ungeheurer Üppigkeit wächst die genannte Artemisia in der Gegend von Tschimkent, dass bisher, hauptsächlich aus diesem Bezirke, alljährlich 1 Million bis 1 600 000 Kilogr. der abgestreiften Blüthenköpfchen, Flores Cinae, nach Westen ausgeführt wurden, um auf Santonin verarbeitet zu werden Gegen diese ausgedehnten Länder Turkestans, welche nun beinahe vollständig von Russland unterworfen sind, strebt schon längst das centralrussische Eisenbahnnetz und hat sich denselben bereits bis auf die verhältnismässig geringe Entfernung von ungefähr 10 Breitengraden genähert. An ihrer Endstation, in der bedeutenden Handelsstadt Orenburg (48 000 Einwohner), unter 55° östl. Länge, eine Santonin-Fabrik anzulegen, ist ein einleuchtender Gedanke. Denn zur Beförderung der Droge stehen blos Kamele zur Verfügung; jedes Thier vermag nur ungefähr 300 kg zu bewältigen und die 3000 Werst (= 3200 Kilometer) Entfernung bis Orenburg in 75 bis 90 Tagen zurücklegen.

Es war daher ein wohl gerechtfertigter Plan, nicht ferner 98 Procent unnützes Rohmaterial nach Europa zu schleppen, um 2 Procent Santonin zu gewinnen, sondern die Fabrikation dieses Stoffes nach Asien oder doch an die letzte Eisenbahnstation zu verlegen. Infolge der von Joh. Diedr. Bieber ausgegangenen Anregung wurde 1883 von H. Mauer & Co. in Orenburg in der That eine Santoninfabrik angelegt. Kurz nachher, Ende 1884 aber ging die russische Firma Iwanoff & Ssawinkoff in Taschkent noch

1) Flückiger, Documente zur Geschichte der Pharmacie, Halle 1876, 15, und Pharmakognosie 781.

einen Schritt weiter, indem sie, berathen von Herrn Joh. Diedr. Bieber, die Einrichtung einer Santoninfabrik in Tschimkent selbst unternahm. Diese wurde dem bewährten Muster der eben genannten Fabrik in Hamburg nachgebildet, indem man die Maschinen von den Gebrüdern Burgdorf in Altona ausführen liess. Herr Ingenieur L. W. Knapp besorgte 1884 die Aufstellung derselben in Tschimkent und leitet nunmehr, mit der Fabrikation des Santonins nach der Methode der Hamburger Fabrik vollkommen vertraut, den Betrieb.

Die Droge erreicht in der zweiten Hälfte Juli und im August ihre Reife, d. h. den höchsten Santoningehalt, wie bekannt unmittelbar vor dem Aufblühen. Die Kirgisen sammeln dieselbe und liefern sie, bis zu 10 000 kg täglich, meist im September, an die Fabrik ab. Hier wird die Ware auf grossen Böden aufgespeichert und nach und nach, gewöhnlich 5000 bis 7500 kg im Tage, verarbeitet. Die vielen russischen Feiertage drücken die durchschnittliche Zahl der Arbeitstage im Monat auf 20 herab. Die schwierige Beschaffung des Brennmaterials wurde vorerst grösstentheils dadurch überwunden, dass man zu diesem Zwecke den gesamten Abfall der Wursamenpflanze herbeizieht. Auch soll demnächst die Salzsäure, deren man sich zur Abscheidung des Santonins bedient, an Ort und Stelle dargestellt werden, wie es bereits in Betreff des Weingeistes der Fall ist. So wird denn diese Fabrik im Stande sein, zunächst ungefähr 600 000 kg Rohmaterial im Jahre zu bewältigen und mindestens 12 000 kg Santonin zu liefern; 9000 kg des letzteren haben schon Hamburg erreicht; nach einem mir von Herrn Bieber gütigst zugestellten reichlichen Muster zu urtheilen, in völlig tadelloser Beschaffenheit. Das Haus schätzt den jährlichen Gesamtbedarf der Welt an Santonin auf 20 000 bis 30 000 kg und wird sehr bald in der Lage sein, denselben vollständig decken zu können.

Der gegenwärtige Preis des Santonins aus Tschimkent, 18 Mark das Kilogramm, in Hamburg genommen, wird es den europäischen Fabriken unmöglich machen, ihre Arbeit fortzusetzen; nur derjenigen in New-York kann dieses noch gelingen, so lange sie durch den unsinnigen Schutzzoll von 6 Dollars auf dem Kilogramm geborgen bleibt.

Wie ich im Archiv der Pharmacie, Band 222 (1884) Seite 612 anführte, hatte ich durch die Güte des Herrn Knapp schöne Exemplare der Wurmsamenpflanze aus Tschimkent erhalten und sie übereinstimmend gefunden mit der durch Petzholdt aus Turkestan

mitgebrachten und von Willkomm unter dem Namen Artemisia Cina Berg beschriebenen Pflanze, welche mir 1872 von Willkomm mitgetheilt worden war.[1] Auch von der Weber'schen Artemisia pauciflora unterscheidet sich die Pflanze aus Tschimkent nicht. Zu dem gleichen Schlusse, dass nämlich die beiden zuletzt genannten Pflanzen eine und dieselbe Species darstellen, kam neuerdings auch Marié in einer, wie es scheint, recht sorgfältigen Arbeit,[2] welche mir aber nur aus der Besprechung Collin's im Journal de Pharmacie et de Chimie XI (1885) 55 bekannt ist.

Artemisia pauciflora Weber ist abgebildet in Bentley and Trimen, Medicinal Plants III (Lieferung 13, 1876) Tafel 157; die Pflanze aus Tschimkent in Köhler's Medizinalpflanzen, Gera-Untermhaus 1885, Lieferung 12 und 13. Beide Abbildungen lassen zu wünschen übrig.

Im Sommer 1884 hatte Herr Knapp wieder die grosse Freundlichkeit, für mich in der Nähe von Tschimkent etwas ansehnlichere Mengen der Wurmsamenpflanze in verschiedenen Monaten besorgen und mir in folgenden Proben zukommen zu lassen:

1) Im Monat Mai gesammelt, mit kaum schon sichtbaren Blüthenknospen; die Stengel reichlich mit den völlig kahlen Blättchen besetzt.

2) Pflanzen des Monats Juni, als gute Sorte bezeichnet; hier sind die Stengel schon weniger beblättert.

3) Durch heisse Winde beschädigte Pflanzen des Juni von ziemlich gleichem Aussehen wie Nr. 3.

4) Anfangs Juli gesammelte Exemplare.

5) Desgleichen von Ende Juli.

6) Als erntereif bezeichnete Ware des Monats August, mit Wurzel bis 6 Decimeter hoch.

7) Die im September gesammelte Probe besteht aus verblühten Köpfchen an der Spitze kahler Stengel.

Die Zeitangaben beziehen sich auf den russischen Kalender.

Herr Cand. Pharm. Joseph Ehlinger unternahm auf meinen Wunsch die Bestimmung des Santonins in diesen Proben der Wurm-

1) Botanische Zeitung 1872. 130.

2) Der Pariser Ecole de Pharmacie 1884 vorgelegte These. — Die Thesen der Pariser Schule gelangen nicht in den Buchhandel, sind also nur dem engen Kreise der französischen Hauptstadt zugänglich und für die übrige Welt so gut wie verloren, sofern nicht, wie im vorliegenden Falle, doch ein Bericht darüber in die Öffentlichkeit gelangt!

samenpflanze, zu welchem Zwecke aber nicht etwa die Blüthenköpfchen abgelöst werden konnten, sondern es wurden zur Untersuchung die ganzen, mehr oder weniger beblätterten Triebe der Pflanze genommen, jedoch die blattlosen, holzigen unteren Theile des Stengels beseitigt. Es war also von vornherein nicht zu erwarten, dass der Satoningehalt sich so hoch herausstellen würde wie in den Blüthenköpfchen, den Flores Cinae des Handels, von welchen ja Blätter, Stiele und Stengel ausgeschlossen sind. Aus der besten Ware gewinnt die Fabrik in Tschimkent bis $2^1/_2$ Proc. Santonin.

Herr Ehlinger ging zunächst darauf aus, eine gute Methode zur Bestimmung des Santonins mit Hülfe der gewöhnlichen Ware einzuüben, indem er sich an das Verfahren anlehnte, dessen sich die Fabriken zur Darstellung desselben bedienen. Man kocht dort die Droge mit verdünntem Weingeist unter Zusatz von Kalkmilch, wodurch santoninsaures Calcium und Calciumsalze von Harzsäuren in das Filtrat gelangen. Die letzteren Säuren fallen auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure heraus und werden abgeschöpft, worauf erst das Santonin durch ferneren Zusatz von Säure frei gemacht wird. Concentrirt man die Flüssigkeit, so krystallisirt, wie man angibt, das Santonin nach einigen Tagen heraus.

Dieses Verfahren erwies sich zu dem gedachten Zwecke ungeeignet. Das Harz scheidet sich, nach Herrn Ehlinger's Beobachtung, sehr schlecht ab und das Santonin war nicht zur Krystallisation zu bringen.

Dragendorff empfiehlt in seiner „Qualitativen und quantitativen Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen“ (1882) S. 148, statt der Kalkmilch Natronlauge anzuwenden, um das Santonin auszuziehen. Aber die Abkochung des Wurmsamens mit der Lauge gibt eine trübe, dunkelbraune Flüssigkeit, welche jedem Filtrirversuche spottet. Bei Anwendung der Saugpumpe mit 60 cm Quecksilberdruck versagte das Filtrum den Dienst, bevor auch nur ein Viertel der Flüssigkeit durchgelaufen war. Dieser Antheil wurde eingedampft und nach dem Erkalten mit Salzsäure neutralisirt. Das trübe Gemisch sollte nun nach Dragendorff wieder filtrirt werden, was sich aber als unausführbar herausstellte. Derselbe räth auch, das auf eben erwähnte Art freigemachte Santonin mit Chloroform auszuschütteln, was Herrn Ehlinger ebensowenig gelang. Er erhielt ein dickflüssiges Gemenge, aus welchem sich das Chloroform selbst nach vielen Stunden, auch in der Wärme und nach weiterem Zusatze von Chloroform oder Alcohol nicht abschied.

Es scheint demnach, dass die Lauge aus dem Wurmsamen eine Menge harzartiger Stoffe aufnimmt, welche sich aus der Lösung nicht entfernen lassen und welche das Santonin zurückhalten.

Da man durch Kalkmilch weniger stark gefärbte Auszüge erhält, so wendete sich Herr Ehlinger doch wieder dieser zu, schied aber die sauren Harze aus der von Alcohol nahezu befreiten Flüssigkeit vermittelst Kohlensäure ab; der gelbgrüne, ziemlich reichliche Niederschlag setzt sich gut ab und man erhält ein klares Filtrat A. Nachdem dieses stark eingedampft worden war, wurde es mit einem möglichst geringen Ueberschusse von Salzsäure versetzt. Aber auch jetzt schied sich, selbst nach einigen Tagen, kein Santonin ab und ebensowenig gelang es, dasselbe vermittelst Chloroform auszuschütteln. Dasselbe musste wohl schon durch die Kohlensäure in Freiheit gesetzt, aber in Lösung behalten worden sein. Deshalb wurde ein anderes Mal die Flüssigkeit A. ohne Salzsäure auf ein kleines Volum eingedampft, worauf sich nach einigen Stunden, neben einer amorphen Substanz, weisse Krystallflitter zeigten. Wurden diese letzteren in Weingeist aufgelöst und Stückchen festen Aetznatrons mit der Auflösung übergossen, so trat die für das Santonin bezeichnende Rothfärbung sehr schön ein.

Auf dieses recht befriedigende Ergebnis gestützt, legte sich Herr Ehlinger folgendes Verfahren zurecht. Man kocht 5 Theile des Rohmaterials mit 1 Th. gelöschten Kalkes und einer reichlichen Menge verdünnten Weingeistes von 0,935 sp. Gew. 2 Stunden lang, giesst die Flüssigkeit nach dem Erkalten ab, wiederholt diese Behandlung noch wenigstens zweimal und destillirt den Alcohol von den gesamten Auszügen ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit sättigt man in der Kälte mit Kohlensäure, filtrirt nach einigen Stunden von dem Niederschlage ab und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Den Rückstand reibt man mit Thierkohle und Weingeist von 0,935 spec. Gew. an und spült den Brei in einen Kolben, um denselben mit einer angemessenen Menge Weingeist zu digeriren. Nach dem Aufkochen bringt man den Kolbeninhalt auf ein Filtrum, wäscht dieses mit heissem Weingeist aus und verjagt den Alcohol aus der durchgelaufenen Flüssigkeit, in welcher nach einigen Stunden Krystalle des Santonins anschiessen.

Die Brauchbarkeit dieser Methode wurde an den aus einer hiesigen Drogenhandlung bezogenen Flores Cinae erprobt. Herr Petersen aus Kopenhagen erhielt aus lufttrockener Ware 1,82 pC.,

Herr Gerock 1,88 und ein drittes Mal 1,92 pC. Santonin. Seither wird diese Santoninbestimmung regelmässig in meinem Laboratorium als Uebungsbeispiel ausgeführt und hat sich bewährt.[1] Einer in angegebener Art ausgezogenen Probe von 20 g Wurmsamen setzte Herr Gerock 0,30 g Santonin zu und behandelte die Droge nunmehr in gleicher Weise; das wieder gewonnene Sontonin wog 0,29 g.

Nach diesen Erfahrungen unternahm Herr Ehlinger die quantitative Bestimmung des Santonins in den von Herrn Knapp gesandten Proben und gelangte nach der obigen, zum Theil von Herrn Ehlinger selbt ausgebildeten Methode zu nachstehenden Zahlen:

No.	Bezeichnung des Rohmaterials	Gewicht des lufttrockenen Rohmaterials	Gewicht des erhalt. Santonins, bei 100° getrocknet	Procente
1	Mai	175 g	0,265	0,151
2	Juni, vom Wind beschädigt	300 -	1,189	0,396
3	Juni, gute Sorte . . .	170 -	0,800	0,470
3b	Wurzel dieser Sorte . .	300 -	kein Sant.	—
4	Anfang Juli	360 -	3,622	1,006
5	Ende Juli	130 -	1,710	1,315
6	August	200 -	2,282	1,141
7	September	100 -	kein Sant.	—

Während die von No. 1 gelieferten Auszüge nur wenig und zwar grünlich gefärbt waren, gaben die folgenden Nummern mit zunehmender Entwickelung der Blüthenköpfchen mehr und mehr lebhaft und rein gelb gefärbte Filtrate. Dass zur Fabrication die Pflanzen der Monate Juli und August (des russischen Kalenders) genommen werden, erscheint nach den obigen Befunden vollkommen gerechtfertigt.

Es ergibt sich auch hieraus, dass das Santonin nur in den oberirdischen Theilen, nicht in der derb holzigen, saftlosen Wurzel entsteht. Dasselbe ist wie No. 1 zeigt, nicht auf die Blüthenköpfchen beschränkt, sondern tritt auch in den kleinen Blättchen

---

1) Neuerdings erhielt Herr Paul Schmidt durch fünfmaliges Auskochen der gleichen Ware 2,224 pC. Santonin.

auf, womit die Stengel der Frühjahrspflanze sehr reichlich besetzt sind. Die kleinen grundständigen, unfruchtbaren Blätterbüschel, welche die Pflanze neben den blühbaren Axen treibt, standen uns nicht zu Gebote; es muss späterer Untersuchung vorbehalten bleiben, zu prüfen, ob die ersteren auch Santonin enthalten.

Beim Herannahen der Blüthezeit fallen die Stengelblättchen ab; — sie hatten wohl die Aufgabe, den Blüthenanlagen schon Santonin zu liefern? Dieses erreicht sein Maximum im Juli und August[1] und verschwindet sofort aus der verblühten Pflanze, welche immer noch die Deckblättchen, aber nicht mehr die Blüthen selbst trägt. — Es wäre wünschenswerth, auch den Gehalt der Pflanze an ätherischem Oele in ihren verschiedenen Altersstufen zu vergleichen, wozu freilich erheblich mehr Material erforderlich wäre. Vermutlich folgt die Zunahme und Abnahme des Oeles auch einigermassen dem Auftreten und Verschwinden des Santonins.

Die Frage nach der Bedeutung des Santonins liegt nahe. Kaum wird es den Zweck haben, Insecten anzulocken, viel eher dürfte es wohl im Gegentheile dazu dienen, dergleichen während der Blüthezeit fern zu halten. Einer solchen Vorstellung gegenüber bleibt jedenfalls aber doch die Frage offen, ob ein solches Schutzmittel neben dem reichlicher vorhandenen und sicherlich auch in einige Entfernung wirksamen ätherischen Oele erforderlich sei.

Bemerkenswerth ist auch, dass die Umgebung der Oeldrüsen bei den Artemisia-Arten aus der Abtheilung Absinthium sich einer reichen Bekleidung aus jenen eigentümlichen wagerechten Haaren erfreut, welche z. B. der gemeine Wermut, Artemisia Absinthium, zur Schau trägt.[2] Es scheint, dass diese Haargebilde wohl allen Arten der genannten Abtheilung zukommt; ich finde sie z. B. bei den kleinen Artemisien der Gletscherregion in den Alpen und Jos. Möller hat sie bei Gelegenheit der sibirischen Artemisia frigida Willdenow, welche als „Sierra Salvia" auch in den südlichen Rocky Mountains bekannt ist, beschrieben und abgebildet.[3] Der Abtheilung Seriphidium, zu welcher die Wurmsamenpflanze gehört, fehlen solche liegende Haare; die Knäuelchen, welche hier und da

1) Dass No. 5 in obiger Tabelle reichhaltiger erscheint, ist wohl ohne Belang.

2) Vergl. Flückiger, Pharmakognosie 648.

3) Pharmaceutische Centralhalle 1883. Separatabdruck: Americanische Drogen, p. 5.

an dieser letzteren vorkommen, bestehen aus viel längeren, einfachen und weich bandartig in einander gewirrten Haaren; sonst ist die Pflanze ganz kahl.

Wahrscheinlich ist das Santonin auf die Abtheilung Seriphidium, wenn nicht gar nur auf Artemisia maritima beschränkt, sofern man diese Art im weitesten Sinne auffasst. Dann muss ihr auch beigezählt werden jene Willdenow'sche Artemisia gallica, welche in Südfrankreich,[1] Corsica, Oberitalien und in den Abruzzen[2] einheimisch ist. Heckel und Schlagdenhauffen haben darin Santonin (und eine damit isomere Verbindung) nachgewiesen;[3] vielleicht darf man diese Thatsache zu Gunsten der botanischen Zusammengehörigkeit der asiatischen „Artemisia Cina" und der abendländischen A. maritima deuten.

Man sieht also, wie merkwürdig richtig der Instinct der alten gallischen, aus Caesar bekannten Santones oder Santoni, zwischen der Gironde und der untern Charente, an der französischen Westküste, war. Wie Dioscorides und Plinius berichten, benutzten sie die bei ihnen wachsende Artemisia (maritima s. gallica) als Wurmmittel, so gut wie ähnliches aus Kleinasien überliefert ist. Auch in Turkestan wird der Gebrauch des Wurmsamens vermutlich uralt[4] sein. Kaum wird man annehmen dürfen, dass die Kunde dieses Wurmmittels sich aus einer der genannten Gegenden nach der anderen verbreitet habe. Es wäre von Interesse, noch andere Formen der A. maritima, überhaupt andere Artemisien, in dieser Hinsicht zu untersuchen. Herr Gerock hat auf meinen Wunsch einige Kilogramme der blühenden Spitzen von A. vulgaris aus der hiesigen Umgegend verarbeitet, aber kein Santonin daraus erhalten.

Ebenso hat Herr Biehly in meinem Laboratorium „Semen Cinae barbaricum" (Artemisia ramosa Smith?) frei von Santonin befunden.

---

1) Ardoino, Flore des Alpes-Maritimes. Menton, 1879, p. 210: Antibes, Cannes, à l'île Sainte-Marguerite.

2) Arcangeli, Flora italiana, Torino 1882, 366: nei colli di Solferino, nel Ravennate, nell' Abruzzo ed in Corsica. — Artemisia maritima nach Arcangeli in Italien nur an den toscanischen Küsten.

3) So wie auch ein Alkaloïd; ein solches war in dem käuflichen Wurmsamen, der in meinem Laboratorium untersucht wurde, vermittelst der gewöhnlichen Reagentien nicht zu erkennen.

4) Flückiger, l. c. 780.

Die vorstehenden Zeilen lassen erkennen, wie sehr ich bei der Ausarbeitung derselben den Herren Joh. Diedr. Bieber und L. W. Knapp zu Danke verpflichtet war; es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem hiermit Ausdruck zu geben.

Chemische Untersuchung des Mineralwassers (Schwefelwasser) zu Langensalza.

Von Dr. E. Reichardt in Jena.

Die Schwefelquelle zu Langensalza ist schon seit Anfang dieses Jahrhunderts bekannt, wo dieselbe zufällig bei Uferbauten gefunden wurde. Die weitere Untersuchung des Ursprunges führte jedoch mehr entfernt und höher gelegen zu der eigentlichen Quelle, wie sie damals schon gefasst wurde; die Fassung wurde neuerdings noch verbessert, so dass die jetzige Badedirection eine neue, möglichst vollständige chemische Untersuchung für geboten hielt, deren Ergebnisse im Nachstehenden folgen.

Langensalza liegt in der Nähe von Gotha an der Eisenbahn Gotha-Leinefelde und in der den Thüringer Wald umgebenden Formation des Muschelkalkes und des Keupers, in welchen namentlich auch Gyps und Kohlen in grösseren und kleineren Lagern vorkommen. Unmittelbar bei Langensalza fand Credner das Vorkommen von Gyps und Lettenkohle, welche häufig auch grössere Mengen von Kiesen mit sich führt, so dass man den Ursprung der Schwefelquelle wohl nur auf diese Schichten zurückführen kann.

Langensalza wird von dem Salzabach durchflossen, welcher sodann in die Unstrut fliesst, in deren Nähe, jedoch ausserhalb des Ueberschwemmungsgebietes, die Schwefelquelle auf einer Wiese mit Mauerung gefasst ist, welche einen eichenen Bottich enthält, unten durchlöchert, und durch diese unteren Oeffnungen dringt das Quellwasser lebhaft und reichlich empor.

Die Füllung des Wassers, namentlich auch zur Bestimmung der Kohlensäure mit einer bestimmten Menge Chlorbaryum und Aetzammoniak versehen, übernahm freundlichst Herr Apotheker Trommsdorff in Langensalza, welcher die Flaschen gut versiegelt und verpackt nach Jena sendete, ebenso unternahm derselbe die wiederholten Bestimmungen der Wärme von Quelle, Fluss und Luft, um

so einen Einblick in die näheren Verhältnisse der Quelle zu gewinnen.

Quellenwärme.

Von älteren Bestimmungen sind mir bekannt:

1) eine Bestimmung kurz nach der Auffindung und Fassung der Quelle von Hofrath Trommsdorff in Erfurt bei der Entnahme des Wassers zur ersten chemischen Untersuchung. Derselbe fand am 19. Oct. 1811 bei 20°,6 C. Luftwärme in der Quelle 12° C.

2) Biltz untersuchte das Wasser 1848 und bestimmte die Wärme am 24. Oct. in der Luft zu 13°,5 C., in der Quelle zu 9°,25.

Die vom Herrn Apotheker Trommsdorff in Langensalza in diesem Jahre vorgenommenen Prüfungen der jetzt gut gefassten Quelle ergaben

Tag 1885	Bar.	Wärme Luft	Wärme Quelle	Wärme Unstrut
22/1	753 mm	5°,2	8°,2	
12/5	749 -	9°,5	8°,2	
8/6		24°,6	9°,0	
9/6	743 -	24°,7	9°,2	21°,5
11/6	745 -	15°,0	8°,6	
15/6		25°,1	8°,8	21°,5
18/6	743 -	15°,0	8°,8	13°,75
20/6		19°,0	8°,8	
26/6		23°,7	9°,6	20°,0.

Die Wärme des Wassers eines benachbarten Brunnens betrug im Juni 9—10° C.; somit zeigt die Schwefelquelle eine etwas niedere oder gleiche Wärme, als dortige andere Brunnen und gehört in dem Ursprunge den gleichen Tiefen an. Die äussere Luftwärme übt den Einfluss aus, wie bei allen flacher liegenden Quellen, die grösste Schwankung beträgt 1° C. oder wenig mehr. Dagegen ist ein Einfluss des Unstrutwassers nicht zu bemerken, auch nicht denkbar, da der Zufluss zur Quelle und Abfluss nach der Unstrut hinleitet.

Bei der Entnahme der Wasserproben stand der Spiegel der Quelle 88 Centimeter unter der Steinfassung und wurden 3,85 M. Wassertiefe ermittelt.

Diese Lage und dies Verhalten der Wärmegrade berechtigen zu der Annahme, dass die Quelle genügend gefasst und von anderen Zuflüssen geschieden erscheint.

Aeussere Beschaffenheit des Wassers.

Die meisten der frisch gefüllten Flaschen enthalten völlig klares, farbloses Wasser von widerlichem, stark auftretendem Geruch nach Schwefelwasserstoff; einige Flaschen hatten sich aber mehr oder minder getrübt von sich abscheidenden Schwefel und kohlensauren Kalk.

Das specifische Gewicht betrug bei 20° C. 1,0010. Biltz und Bohlen geben ein spec. Gew. von 1,0019 an, wahrscheinlich bei der Quellenwärme.

Der Geschmack des Wassers war keineswegs unangenehm, und erinnerte durchaus nicht an den widerlichen Geruch.

Chemische Untersuchung.

Die chemische Untersuchung erstreckte sich sowohl auf die Bestandtheile in grösserer, wie kleinerer Menge. Für die Berechnung der Salze wurde das Wasser verdunstet und der Trockenrückstand mit Wasser behandelt u. s. w.

Die Kohlensäure wurde in mit Ammoniak und Chlorbaryum in bestimmter Menge am Orte versetzten besonderen Proben ermittelt und in 10000 Thln. Wasser erhalten

I. 6,097 Thle.
II. 5,595 -
III. 6,237 - im Mittel 5,9762 Thle. CO^2.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs geschah sowohl durch Titriren mit Jodlösung, wie durch Fällen als Schwefelsilber und ergab in 5 Proben in 10000 Thle. Wasser

I. 0,4114
II. 0,4978
III. 0,4126
IV. 0,4676
V. 0,4672 im Mittel 0,4513 Thln. H^2S.

An Alkalien wurde nur Natron vorgefunden, weder Kali, noch Lithium, Rubidium oder Caesium konnten nachgewiesen werden, auch nicht spectralanalytisch.

In dem durch Eindunsten des Wassers erhaltenen Rückstande wurde nach Wiederaufnahme in Wasser noch Schwefelalkali nachgewiesen und zwar in 10000 Thln. Wasser 0,0758 Thle. H^2S. Unterschwefligsaure Salze waren nicht vorhanden. Der hier gefundene

Schwefelwasserstoff wurde deshalb von der oben gefundenen Gesammtmenge in Abzug gebracht und auf Schwefelnatrium = Na^2S berechnet.

Ferner wurden nicht gefunden Baryt und Strontian, Fluor, Bor, Brom und Jod, Phosphorsäure, Thonerde, Eisen und Mangan. Die Abwesenheit der drei letzteren lässt sich leicht durch das Vorhandensein des Schwefelwasserstoffs, des Schwefelnatriums und der kohlensauren Salze erklären, welche insgesammt die kleinsten Mengen derselben abscheiden müssten.

Die Einzelnheiten der Analye und Berechnungen finden sich in den Acten der Badeverwaltung. Hier mögen nur die Ergebnisse der Untersuchung folgen.

10000 Thle. Schwefel-Wasser enthalten an einzelnen Bestandtheilen:

Chlor	0,4693	Thle.
Schwefelsäure	8,4377	-
Schwefelwasserstoff	0,4513	-
Kohlensäure	5,9762	-
Kieselsäure	0,1539	-
Kalk	6,2825	-
Magnesia	1,2325	-
Natron	1,0609	-

oder auf Salze berechnet:

Chlornatrium — $NaCl$	0,7760	Thle.
Schwefelnatrium — Na^2S	0,1744	-
Schwefelsaures Natron — Na^2SO^4	0,9194	-
Natron — Na^2O, an organ. Subst. geb.	0,1073	-
Schwefelsaure Magnesia — $MgSO^4$	3,2082	-
Schwefelsauren Kalk — $CaSO^4$	9,8627	-
Kieselsauren Kalk — $CaSiO^3$	0,2476	-
Kohlensaure Magnesia — $MgCO^3$	0,3148	-
Kohlensauren Kalk — $CaCO^3$	3,9556	-
Organische Substanz	3,4170	-
	22,9830	Thle.

Bei Annahme doppeltkohlensaurer Salze enthalten 10000 Thle. Wasser:

Chlornatrium — $NaCl$	0,7760	Thle.
Schwefelnatrium — Na^2S	0,1744	-
Schwefelsaures Natron — Na^2SO^4	0,9194	-
Latus	1,8698	Thle.

Transport	1,8698	Thle.
Natron an organ. Subst. geb. — Na^2O	0,1073	-
Schwefelsaure Magnesia — $MgSO^4$.	3,2082	-
Schwefelsauren Kalk — $CaSO^4$ . .	9,8627	-
Kieselsauren Kalk — $CaSiO^3$ . . .	0,2476	-
Doppeltkohlens. Magnesia — MgC^2O^5	0,4783	-
Doppeltkohlensauren Kalk — CaC^2O^5	5,6915	-
Organische Substanz	3,4170	-
	24,8824	Thle.

freie Kohlensäure = CO^2 = 2,1774 Thle. = 1137,03 ccm,

freien Schwefelwasserstoff = H^2S = 0,3755 Thle. = 253,59 ccm bei 8°75 C. und 0,760 M. B.

Die Bestimmung des Abdampfrückstandes ergab 21,60 bis 21,681 Thle. bei 120° C. und 17,20 Glührückstand, die Salze unter Annahme der einfach kohlensauren Verbindungen gaben in Summa 22,9830. Dieser Unterschied beruht sowohl auf möglichen Zersetzungen, da z. B. die kohlensaure Magnesia die Kohlensäure ganz oder theilweise verlieren kann, wie auf der, nur auf Berechnung aus verbrauchtem Sauerstoff beruhenden, Menge der sogen. organischen Substanz.

Beim Glühen des Abdampfrückstandes bis zu gleichbleibendem Gewichte würde die organische Substanz zerstört werden und dadurch gleichzeitig die kohlensauren Verbindungen von Kalk und Magnesia die Kohlensäure verlieren. Bringt man diese Stoffe in Abzug, so hinterbleiben von den oben berechneten 22,9830 Theilen noch 17,667 Thle. und erhalten wurden Glührückstand 17,20. Dieser Vergleich beweist die Richtigkeit der Untersuchung.

Der Glührückstand reagirte stark alkalisch.

Da jedoch noch häufig Vergleiche auf das frühere Pfund stattfinden, namentlich bei der Einsicht älterer Analysen, so folgt ferner die dahin gehende Umrechnung:

1 Pfund = 7680 Gran enthalten:

Chlornatrium	0,5959	Gran
Schwefelnatrium	0,1339	-
Natron an organ. Subst. gebunden .	0,0824	-
Schwefelsaur. Natron	0,7061	-
Schwefelsaure Magnesia	2,4639	-
Latus	3,9822	Gran

	Transport 3,9822 Gran
Schwefelsauren Kalk	7,5745 -
Kieselsauren Kalk	0,1901 -
Doppeltkohlensaure Magnesia . . .	0,3673 -
Doppeltkohlensauren Kalk	4,3712 -
Organische Substanz	2,6243 -
	19,1096 Gran
freie Kohlensäure . . . . = 2,972 Cub.-Zoll	1,6722 -
freies Schwefelwasserstoffgas . . . . . . = 0,669 Cub.-Zoll bei 8°,75 C. und 0,760 M. B.	0,2883 -

Die älteste Analyse rührt aus dem Jahre 1811 von B. Trommsdorff her und hat jetzt nur geschichtliches Interesse. Trommsdorff[1] fand in einem Pfunde:

Schwefelharz	0,100 Gran.
Hydrothionsaure Talkerde	0,150 -
Hydrothionsauren Kalk	1,250 -
Salzsaure Talkerde	0,250 -
Schwefelsaure Talkerde	2,000 -
Schwefelsaures Natrum	1,950 -
Schwefelsauren Kalk	11,150 -
Kohlenstoffsaure Talkerde	0,650 -
Kohlenstoffsauren Kalk	2,200 -
Thonerde	0,250 -
Kieselerde	0,150 -
Extractivstoff	0,075 -
	20,175 Gran.

An Gasen wurden in 100 Cub.-Zoll (etwa = 4 Pfund) gefunden: 6,12 C.-Zoll kohlensaures Gas und 14 C.-Zoll gasförmige Hydrothionsäure; letztere Angabe wird später von Biltz als Rechnungsfehler nachgewiesen.

Hier finden sich die früher gebräuchlichen Ausdrücke für manchen, jetzt näher und genauer zu bestimmenden Stoff!

1) Die neuen salinischen Schwefelbäder zu Langensalza und Tennstedt, Erfurt 1812.

1848 im October untersuchte ferner Apotheker Biltz von Erfurt das Wasser der Schwefelquelle zu Langensalza und fand in 1 Pfunde Wasser folgende Bestandtheile: [1]

Chlornatrium	0,5134 Gran.
Schwefelsauren Kalk	9,3840 -
Schwefelsaure Talkerde	2,0349 -
Kohlensauren Kalk	2,7812 -
Kohlensaure Talkerde	0,3624 -
Thonerde	0,0584 -
Kieselerde . . . . ,	0,0765 -
	15,2108 Gran.

100 Cub.-Zoll Wasser (= etwa 4 Pfund) ergaben Biltz 4,7 C.-Zoll Schwefelwasserstoffgas und 11,4 Cub.-Zoll kohlensaures Gas.

Endlich findet sich noch eine neuere Analyse von Bohlen aufgeführt, aus dem Jahre 1868. Derselbe fand in 10000 Thln. Wasser [2]

	Bohlen 1868.	Reichardt 1885.
Chlornatrium	0,66	0,7760 Thle.
Schwefelnatrium	—	0,1744 -
Schwefelsaures Natron . .	—	0,9194 -
Natron an organ. Substanz geb.	—	0,1073 -
Schwefelsaure Magnesia . .	2,60	3,2082 -
Schwefelsauren Kalk . . .	12,22	9,8627 -
Kieselsauren Kalk	—	0,2476 -
Kieselsäure	0,01	— -
Thonerde	0,01	— -
Doppeltkohlensaur. Magnesia	0,62	0,4783 -
Doppeltkohlensauren Kalk .	5,18	5,6915 -
Organische Substanz . . .	—	3,4170 -
Freie Kohlensäure	1140	1137,03 Cub.-Cent.
Freies Schwefelwasserstoffgas	470	253,59 -

Das Wasser des nahegelegenen Schwefelbades Tennstedt hat H. Ludwig 1857 [3] untersucht und in 10000 Thln. gefunden:

1) Wittke, Das Schwefelbad bei Langensalza, 1854. S. 9.
2) Pfeifer, L., Thüringens Bade- und Kurorte. Wien 1872. S. 92.
3) Wie oben; Arch. d. Pharm. 1858. Bd. 143. S. 129 u. 267.

	Tennstedt 1857.	Reichardt, Langensalza 1885.
Chlornatrium	—	0,7760 Thle.
Chlorcalcium	0,393	— -
Schwefelnatrium	—	0,1744 -
Schwefelsaures Kali . . .	0,191	— -
Schwefelsaures Natron . .	0,632	0,9194 -
Natron, an organ. Substanz geb.	—	0,1073 -
Schwefelsaure Magnesia . .	—	3,2082 -
Schwefelsauren Kalk . . .	6,916	9,8627 -
Kieselsauren Kalk	—	0,2476 -
Kieselsäure	0,069	— -
Thonerde	Spur	— -
Doppeltkohlensaur. Magnesia	3,715	0,4783 -
Doppeltkohlensauren Kalk .	4,087	5,6915 -
Phosphorsauren Kalk . . .	0,058	— -
Organische Substanz . . .	0,799	3,4170 -
Freie Kohlensäure	416,0	1137,03 Cub.-Cent.
Freies Schwefelwasserstoffgas	197,8	253,59 -

Man unterscheidet bei den sog. Schwefelwässern die heissen Quellen (Aachen, Burtscheid, Landeck, Baden bei Wien), deren Ursprung tieferen Schichten zugehört, und Quellen von gewöhnlicher, örtlich verschiedener Quellenwärme; zu den letzteren zählt Langensalza, bei den ersteren kann zur Bildung der Sulfide oder des Schwefelwasserstoffs die höhere Wärme mit thätig eingreifen, während bei den sog. kalten Quellen diese Mitwirkung ausgeschlossen scheint.

Ferner unterscheidet man unter den Schwefelwässern die salzreicheren (alkalisch muriatisch), wie Aachen, Burtscheid; dieselben führen reichlich Chlornatrium und die mit diesem Salze vorkommenden weiteren Bestandtheile und sodann die erdig-salinischen, bei denen vorwaltend Salze der Erde vorhanden sind, so Nenndorf, wo allerdings gleichzeitig starke Soolquellen mit vorkommen, dann Langensalza, Tennstedt, Eilsen u. s. w.

Eine Zusammenstellung einiger derartiger Quellen giebt den geeignetsten Einblick:

10000 Th. Wasser enthalten:

	Aachen. Kaiserq. Liebig-Monhein 1851.	Landeck. Georgenq. Meyer 1863.	Baden b. Wien. Carolinq. Schneider 1877.	Nenndorf. Badeq. Bunsen 1850.	Eilsen. Augenbr. Du Mênil 1827.	Langen-salza. Rei-chardt 1885.
Chlornatrium . . .	26,161	0,105	1,510	0,818	2,436	0,776
Chlorlithium . . .	0,333	—	—	—	—	—
Chlormagnesium . .	—	—	3,146	—	—	—
Bromnatrium . . .	0,036	—	—	—	—	—
Jodnatrium	0,005	—	—	—	—	—
Schwefelcalcium . .	—	—	0,118	0,174	—	—
Schwefelnatrium . .	0,136	0,017	—	—	—	0,174
Natron, an organische Subst. gebunden .	—	—	—	—	—	0,107
Schwefelsaur. Kali .	1,527	0,041	0,265	0,176	—	—
- Natron . .	2,834	0,302	3,866	1,606	3,045	0,919
- Magnesia .	—	—	—	3,206	9,543	3,208
- Kalk . . .	—	—	7,048	7,110	18,476	9,863
- Strontian .	0,0025	—	—	—	—	—
Kieselsauren Kalk .	—	—	—	—	0,008	0,248
Kieselsäure	0,661	0,395	0,234	0,119	—	—
Doppeltkohlens. Natr.	9,186	0,905	—	—	—	—
- Magnesia .	0,771	0,017	—	—	4,831	0,478
- Kalk . . .	2,274	0,091	3,120	6,640	—	5,691
- Eisenoxydul	0,131	—	—	—	—	—
Unterschwefligs. Natr.	—	—	0,376	—	—	—
Organische Substanz .	0,769	—	—	—	—	3,417
	44,826	1,873	19,683	19,849	38,339	24,881
Wärme der Quellen .	55°,0	28°,5	34°,3	11°,2	11-12°,5	8°,75 C.
Schwefelwasserstoffgas	—	0,006	—	0,257	0,798	0,375

Hinsichtlich der Gase ist zu bemerken, dass bei Langensalza ein grosser Theil des Schwefelwasserstoffs als Sulfid vorhanden ist, demnach in chemischer Verbindung; bei den heissen Quellen treibt die Wärme die freien Gase aus, daher fand Liebig in den durch Kochen des Aachener Wassers erhaltenen Gasen kein Schwefelwasserstoffgas und auch die aufsteigenden Gase enthielten nur 0,3 Vol.-Proc. Schwefelwasserstoffgas, eine 2. Prüfung ergab nichts davon.

Bei den Untersuchungen dieser Schwefelwässer scheint auf die Bestimmung der organischen Substanz meist wenig Werth gelegt zu

sein; obgleich die Einzelbestimmung bis jetzt unmöglich ist und die Gesammtermittelung als noch sehr unvollkommen bezeichnet werden muss, so ist doch die Gegenwart derselben von grossem Werth für die Erklärung der Entstehung. Gelangen diese Quellen, heisse, aus grosser Tiefe, so hat die höhere Wärme einen maassgebenden Einfluss, die Quellen mit niederen Wärmegraden lassen aber bis jetzt keine andere Erklärung zu, als dass leicht zersetzbare Sulfide entstanden und sich ganz oder theilweise umsetzten. Der dabei nothwendige Vorgang der Reduction wird in diesen oberen Schichten durch organische Stoffe bewirkt und so zeigen diese Wässer gewöhnlich grössere Mengen von schwefelsauren Salzen und gleichzeitig ebenso organische Stoffe, wie hier bei dem Wasser von Langensalza es deutlich hervortritt.

Hiebei fragt es sich, ob diese Umsetzungen in gleicher Weise fortdauern? Die nächste Umgebung der Schwefelquelle von Langensalza zeigt wohl etwas Torf, aber keineswegs solche Lagerungen, wie sie eine derartige Quelle voraussetzen lässt, dagegen finden sich Gypslager in dem Keuper vor und Kohle, Lettenkohle, welche ganz allgemein leicht zersetzbare Kiese — Schwefelkies — führt. Dieser gemischten Gliederung ist der Ursprung der Schwefelquelle von Langensalza zweifellos zuzuschreiben.

Die Entdeckung der Quelle geschah 1811 und seit dieser Zeit bestätigen sämmtliche in grösseren Zeiträumen unternommene Untersuchungen den starken Gehalt an Schwefelwasserstoff.

Sieht man von der Untersuchung von Trommsdorff ab, welcher Rechenfehler unterlaufen sind gerade bei dem Schwefelwasserstoffgas, so findet Biltz 1848 in 1 Pfund = etwa 25 Cub.-Zoll Wasser etwas mehr als 1 Cub.-Zoll Schwefelwasserstoffgas und nach der Berichtigung der Analyse von Trommsdorff durch Biltz hat dieser etwa 1,5 Cub.-Zoll gefunden. Die von mir jetzt vollführte Untersuchung ergiebt für 1 Pfund Wasser 0,67 Cub.-Zoll Schwefelwasserstoff. Da aber ein Theil als Sulfid vorhanden ist, so führt dies sehr annähernd wieder zu den früheren Ergebnissen. Bohlen fand ferner 1868 in 10000 Thln. Wasser 470 ccm Schwefelwasserstoffgas, Reichardt 1885 in 10000 Thln. Wasser 253 ccm, wobei abermals ein Theil durch Verrechnung auf Sulfid schon in Abzug gebracht wurde! Die Bestimmungen der Kohlensäure von Bohlen und Reichardt stimmen eigentlich völlig überein.

Diese Vergleiche beweisen genügend, dass, soweit derartige Gasvorkommnisse sich gleichbleiben können, es hier der Fall ist; alle diese Versuche ergaben einen möglichst gleichbleibenden Gehalt an dem wirksamen Hauptbestandtheil seit fast 75 Jahren. Dass gerade die schwefelwasserstoffführenden Wässer zu den eigentlichen Heilquellen zählen, ist erwiesen und auch hier in Langensalza längst erprobt worden, dessen Mineralwasser zu den stärksten sog. Schwefelquellen fortdauernd zählt.

Kohlensaures Ammoniak des Handels.

Von K. Kraut.

Seit einigen Jahren findet sich kohlensaures Ammoniak im Handel, in einem mir vorliegenden Preisverzeichniss als Ammonium carbonicum albissimum (modo anglico) bezeichnet, welches sich schon äusserlich von der altbekannten Handelswaare unterscheidet. Während die durchscheinenden Stücke des letzteren Salzes eine gleichmässige faserige Struktur zeigen und rechtwinklig auf die halbkugelige Aussenseite leichter als nach anderen Richtungen spaltbar sind, zerspringt das neue kohlensaure Ammoniak beim Zerschlagen in ganz unregelmässige Stücke von körnig krystallinischem Bruch. Die im hiesigen Laboratorium von Herrn Hanekop ausgeführten Analysen zeigen, dass dieses neue kohlensaure Ammoniak trotz seines starken Ammoniakgeruchs im Wesentlichen halb-gesättigt-saures Salz ist.

				Gefunden.		Mittel.
H^3N	17	21,52	23,55	23,64	23,53	23,54
CO^2	44	55,69	53,95	53,73	53,82	53,84
H^2O	18	22,79				
$H^4N.H.O^2.CO$	79	100,00				

Auf 1 Mol. Kohlensäure sind also nur 1,13 Mol. Ammoniak und 1,03 Mol. Wasser vorhanden. In feuchtem, frisch aus der Fabrik kommenden oder in dem unter der Bezeichnung Ammonium carbonicum pulv. verkauften Salz sank der Gehalt an Ammoniak auf 21,05 und 21,38 Proc.

Zum Vergleich wurde kohlensaures Ammoniak anderer Bezugsquellen, als Ammonium carbonicum purissimum im Handel, untersucht.

			Gefunden.	
$3H^3N$	51	32,48	31,47	31,25
$2CO^2$	88	56,05	52,35	52,48
H^2O	18	11,47		
	157	100,00		

Hier sind, wie schon Divers (Gmelin's Handbuch I, 2, 518) fand, einige Procente Wasser mehr vorhanden, als der Formel entspricht, ebenso ist der Gehalt an Ammoniak etwas grösser als er in einer Verbindung von gleichen Molekulen halbgesättigt-kohlensauren und carbaminsauren Ammoniaks sein sollte.

Ein auffälliger Unterschied zwischen beiden Salzen zeigt sich, wenn dieselben der Luft ausgesetzt werden. Stücke des alten kohlensauren Ammoniaks verwittern bekanntlich nach kurzer Zeit zur geruchlosen zerreiblichen Masse von halbgesättigt-kohlensaurem Salz, welche sich dann ganz verflüchtigt. Das neue kohlensaure Ammoniak daneben aufgestellt, verflüchtigt sich um vieles langsamer und ungleichmässiger. Der Gewichtsverlust betrug nach

	6	9	17	24	27 Tagen
a.	56	65	85	94	96 Procent
b.	58	64	79	89	92 -
c.	7	8	13	15	16 -
d.	6	7	13	18	19 -
e.	9	11	16	22	24 -

bei Anwendung a. von Stücken des altbekannten kohlensauren Ammoniaks, b. von Pulver desselben Salzes; c. von Stücken der neuen Handelswaare, d. und e. bei Anwendung des als Ammonium carbonicum pulv. bezeichneten Krystallpulvers.

Offenbar ist diese raschere Verflüchtigung des alten Salzes dadurch bedingt, dass sich das nach dem Entweichen des carbaminsauren Ammoniaks bleibende halbgesättigt-kohlensaure Ammoniak in sehr fein vertheiltem lockeren Zustande befindet. Bei dem neuen kohlensauren Ammoniak erhält sich die krystallinische Struktur auch beim Liegen an der Luft und setzt dem Verdampfen stärkeren Widerstand entgegen.

Wenn das neue kohlensaure Ammoniak auch für technische und Haushalts-Zwecke an Stelle des alt gebräuchlichen treten kann, so dürfte doch eine Substituirung für pharmaceutische Zwecke kaum zulässig sein.

Arbeiten der Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins.

Acidum arsenicosum.

Arsenige Säure.

Weisse, porzellanartige oder durchsichtige Stücke *oder ein weisses Pulver*, welches in einem Glasrohre vorsichtig erhitzt ein weisses oder in glasglänzenden Oktaëdern oder Tetraëdern krystallisirendes Sublimat giebt und, auf Kohlen erhitzt, sich unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches verflüchtigt. *In 15 Theilen heissen Wassers löst es sich, wenn auch langsam, auf.*

Das Präparat sei vollständig flüchtig und *löse sich ohne Rückstand in 10 Theilen warmen Ammoniaks;* letztere Lösung werde durch überschüssige Salzsäure nicht gelb gefärbt.

Werden 0,5 g arsenige Säure mit 3 g Kaliumbicarbonat in 20 ccm heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten auf 100 ccm verdünnt, so müssen 10 ccm dieser Lösung, mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt, 10 ccm Zehntelnormal-Jodlösung entfärben.

Sehr vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,005.
Maximale Tagesgabe 0,02.

Die Einschiebung der Worte: „oder ein weisses Pulver" empfiehlt sich zur Vermeidung von Meinungsverschiedenheiten, da die II. Auflage der Pharmakopoë das Verbot der früheren, gepulverte Säure vorräthig zu halten, mit Recht nicht aufrecht erhalten hat. Die Anwendung der harten Stücke ist in der Praxis umständlich, was gewöhnlich dazu führte, die arsenige Säure theilweise in den gepulverten Zustand zu bringen. Die zum Schlusse des Artikels angegebene maassanalytische Bestimmung versetzt uns dazu recht wohl in die Lage, die Reinheit des Pulvers in kurzer Zeit zu constatiren.

Auch ist die Bestimmung der Löslichkeit des Arseniks in Wasser in den ersten Abschnitt, den beschreibenden Theil, gesetzt worden, da sich dieselbe wegen der langen Zeitdauer, die zur vollkommenen Lösung der arsenigen Säure in heissem Wasser erforderlich ist, wenig zur Feststellung der Reinheit empfiehlt. Ausserdem genügt zu diesem Zwecke die Forderung der vollständigen Löslichkeit der arsenigen Säure in der zehnfachen Menge warmen Ammoniaks, worin sich die Lösung in kurzer Zeit vollzieht.

Die Aufnahme der maassanalytischen Bestimmung der arsenigen Säure empfiehlt sich zunächst deshalb, weil sie in einfachster bündigster Weise die Reinheit der letzteren nachweist, sodann, da sie zur Bestimmung des Kaliumarsenits in der Fowler'schen Lösung gebraucht wird. Von einer 100procentigen arsenigen Säure reichen 0,0495 g hin zur Entfärbung von 10 ccm Zehntelnormaljodlösung, so dass der nächsteinfallende Tropfen derselben dauernde Bläuung hervorruft; sind hierzu 0,05 g arsenige Säure erforderlich, so ist sie

eine 99 procentige, da sich 500 : 495 = 100 : 99 verhält. (Die nordamerikanische Pharmakopoë gestattet eine 97 procentige Säure.) Es stimmt hiermit die Forderung der Pharmakopoë beim Liquor Kalii arsenicosi, von welchem 5 g (mit einem Gehalte an 0,05 g arseniger Säure) hinreichen sollen, 10 ccm Jodlösung zu entfärben.

Es war von einigen Seiten eine Correctur der Nomenclatur vorgeschlagen worden und zwar dahin, den lateinischen Namen in Acidum arsenosum, den deutschen in Arsenigsäureanhydrid umzuändern. Nach beiden Richtungen hin wurden annehmbare Gründe vorgebracht. Zunächst muss die Etymologie sich mehr für arsenosus als für arsenicosus entscheiden, da das Element Arsenium (Arsenum) heisst. Die Analogie mit Acidum sulfurosum, A. selenosum, A. tellurosum, A. phosphorosum, welche abgeleitet sind von Sulfur, Selenium, Tellurium, Phosphorus, spricht sehr zu Gunsten des Wortes Acidum arsenosum, obgleich mehrere fremdländische Pharmakopöen Acidum arseniosum acceptirt haben. Wählt man aber obigen Ausdruck, so muss die Arsensäure Acidum arsenicum (für A. arsenicicum) benannt werden, dieser Ausdruck birgt jedoch eine gewisse Unsicherheit in sich, zufolge des alten Ausdrucks Arsenicum für arsenige Säure. Bei so gefährlichen Körpern, wie die Arsenverbindungen sind, ist es aber Pflicht, jede Unsicherheit ängstlich auszuschliessen. Die Umänderung von Namen ist überhaupt, wenn nicht unumgänglich nöthig, eine fatale Sache, da sie die Zahl der Synonyme vermehrt und Zweifel zu erregen im Stande ist. Die Mehrzahl der Mitglieder der Pharmacopöecommission entschied sich aus diesem Grunde für Beibehaltung des lateinischen Namens, — aus ähnlichen praktischen Gründen aber auch für Beibehaltung des deutschen Namens, obgleich allgemein anerkannt wurde, dass die Bezeichnung: Arsenigsäureanhydrid für den weissen Arsenik die wissenschaftlich allein richtige sei. Da nun aber die wirkliche arsenige Säure unbekannt ist, die Bezeichnung des Präparates als „arsenige Säure“ daher keine Undeutlichkeit in sich schliesst, so wurde am passendsten erachtet, diesen alten, bei Aerzten und Pharmaceuten eingebürgerten Namen zu belassen. Wir würden mit der Umänderung desselben in den wissenschaftlich gebräuchlichen: Arsenigsäureanhydrid denn auch zur Richtigstellung des lateinischen Namens in Acidum arsenicosum (arsenosum) anhydricum geführt werden. Was sollen wir dann aber bei Acidum carbolicum, A. chromicum, A. pyrogallicum machen, die bekanntlich alle keine Säuren im jetzigen Begriffe sind? So gut wir übrigens das Ferrum sulfuricum crudum Eisenvitriol, Calcium sulfuricum ustum gebrannten Gyps, Kalium carbonicum crudum Pottasche nennen, könnten wir auch bei Acidum arsenicosum zur Vulgärbezeichnung Arsenik zurückgreifen, was in ernstliche Erwägung gezogen zu werden verdient.

Calcium sulfuricum ustum.

Gebrannter Gyps.

Weisses, amorphes Pulver, welches, mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser gemischt, innerhalb 5 Minuten erhärten muss.

Camphora.

Campher.

Durch Sublimation aus Cinnamomum Camphora gewonnenes Stearopten. Weisse, krystallinische, mürbe Masse von eigenartigem Geruche und Geschmacke, aus offener Schale nach kurzer Zeit ohne Rückstand verdampfend, die Wandung halbgefüllter Flaschen mit glänzenden Krystallen bedeckend. In Wasser kaum löslich. Aether, Chloroform, Weingeist lösen den Campher reichlich; mit diesen Flüssigkeiten besprengt, lässt er sich pulvern.

Extractum Cascarillae.

Cascarillextract.

Ein Theil Cascarillrinde 1

wird mit

Fünf Theilen siedenden Wassers 5

übergossen und 24 Stunden stehen gelassen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit

Fünf Theilen siedenden Wassers 5

übergossen und 24 Stunden stehen gelassen.

Die abgepressten Flüssigkeiten werden dekantirt und zuletzt unter Zusatz von einer kleinen Menge verdünnten Weingeistes zu einem dicken Extracte eingedampft.

Es sei dunkelbraun, in Wasser trübe löslich.

Extractum Chinae aquosum.

Wässeriges Chinaextract.

Ein Theil Chinarinde 1

wird mit

Zehn Theilen Wasser 10

48 Stunden macerirt. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit

Zehn Theilen Wasser 10

48 Stunden macerirt.

Die abgepressten Flüssigkeiten werden auf 2 Theile verdampft, nach dem Erkalten filtrirt und daraus ein dünnes Extract hergestellt.

Es sei rothbraun, in Wasser trübe löslich.

Es wurde vorgeschlagen, dieses Extract nach Art der Fluid-Extracte und unter Zusatz verdünnter Salzsäure zu bereiten, damit der Alkaloïdgehalt der Chinarinde erschöpft werde. Die Mehrzahl der Commissions-

mitglieder entschied sich diesem Vorschlage nicht günstig und machte geltend, dass die Aerzte, welche sich dieses wässerigen Chinaextractes bedienten, nicht die Chininwirkung im Sinne hätten, sondern die tonisirende Wirkung der Chinagerbsäure beabsichtigten. Will der Arzt die Wirkung des Chinins, so verordnet er dessen Präparate. Auch ist zu bedenken, dass, da das spirituöse Chinaextract ein mit dem Vollgehalte der Chininbasen begabtes Chinaextract ist, die Einführung eines ähnlichen, jedoch unter Ausschluss des Weingeistes bereiteten Extractes sich kaum rechtfertigen liesse. Das den vollen Alkaloïdgehalt führende Extract ist das spirituöse, von den Aerzten wenig beachtete; das alkaloïdarme, aber gerbstoffreiche wässerige Extract ist ein von den meisten Aerzten geschätztes, die Magenthätigkeit mild anregendes Medicament.

Gutti.

Gummigutt.

Das Gummiharz der Garcinia Morella. Bis gegen 7 cm dicke, walzenförmige oder verbogene und zusammengeflossene Klumpen von grünlichgelber Farbe, welche leicht in gelbrothe, flachmuschelige, undurchsichtige Splitter brechen. 1 Theil Gutti mit 2 Theilen Wasser zerrieben, giebt eine schön gelbe Emulsion von brennendem Geschmacke, welche sich mit 1 Theil Ammoniak klärt und feurig rothe, dann braune Farbe zeigt; neutralisirt man das Ammoniak, so scheiden sich gelbe Flocken ab, und die Flüssigkeit entfärbt sich.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,3.
Maximale Tagesgabe 1,0.

Herba Absinthii.

Wermut.

Blätter und blühende Spitzen der wildwachsenden oder cultivirten Artemisia Absinthium. Die bodenständigen, dreieckig-rundlichen, langgestielten Blätter sind dreifach gefiedert, die letzten Abschnitte zungenförmig oder dreitheilig bis fünftheilig. Die mittleren Stengelblätter sind doppelt gefiedert, die oberen Deckblätter des reich verzweigten, rispigen Blüthenstandes ungetheilt lanzettlich. Aus den Blattwinkeln desselben neigen sich einzeln die beinahe kugeligen, 3 mm messenden Blüthenkörbchen nach aussen; sie enthalten zahlreiche gelbe, drüsige Röhrenblüthen. Blätter und Stengel sind, besonders bei dem wildwachsenden Wermut, mit weichhaarigem Filze bedeckt, in welchem zahlreiche Oeldrüsen versteckt sind. Geruch sehr aromatisch, Geschmack zugleich stark bitter.

Magnesium carbonicum.

Magnesiumcarbonat.

Weisse, leichte, lose zusammenhängende, leicht zerreibliche Massen oder ein lockeres, weisses Pulver, in Wasser fast unlöslich, demselben aber schwach alkalische Reaktion ertheilend. In verdünnter Schwefelsäure löst sich dasselbe unter reichlicher Kohlensäureentwickelung zu einer Flüssigkeit, welche, mit Ammoniak übersättigt, nach Zusatz von Ammoniumchlorid und wenig Natriumphosphat, einen weissen, krystallinischen Niederschlag giebt.

Das Magnesiumcarbonat gebe, mit Wasser gekocht, ein Filtrat, welches beim Verdunsten nur einen geringen Rückstand hinterlässt.

0,4 g Magnesiumcarbonat müssen sich in 5 ccm verdünnter Salzsäure farblos lösen; diese Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch, nach Uebersättigung mit Ammoniak, durch Schwefelammonium verändert.

Die mit Hülfe von *überschüssiger* Essigsäure bewirkte wässerige Lösung (1 = 50) darf durch Baryumnitrat oder, nach Zusatz von Salpetersäure, durch Silbernitrat nach 2 Minuten nicht mehr als opalisirend getrübt werden. *Durch Ammoniumoxalat werde sie bei kräftigem Schütteln nicht sofort getrübt.*

Die Prüfungsweise des Magnesiumcarbonats wurde gemäss derjenigen der gebrannten Magnesia geändert. Die Schwermetalle werden in der salzsauren (nicht in der essigsauren, wie Ph. G. II vorschreibt) Lösung aufgesucht, da sich etwa vorhandene metallhaltige Beimischungen besser und vollständiger in verdünnter Salzsäure, als wie in verdünnter Essigsäure auflösen. Es soll sich auch ein Gehalt an Arsen entdecken lassen.

Eine zweite Abweichung von der Pharmakopöe findet sich bei der Kalkprobe, welche zugleich mit der Prüfung auf Schwefelsäure und Salzsäure in der essigsauren Lösung (1 = 50) vorgenommen werden soll, während die Pharmakopöe in umständlicher Weise eine ammoniakalische Lösung bewerkstelligen lässt. Hierdurch werden die Ansprüche nicht verändert, sofern die essigsaure Magnesiumlösung nach Zusatz des Ammoniumoxalats kräftig geschüttelt wird. Hierbei macht sich ein 2 Proc. übersteigender Kalkgehalt durch sofortigen Eintritt einer Trübung kenntlich; bei gelindem Umschwenken erfolgt freilich erst bei 5 Proc. Kalk sofortige Trübung.

Magnesium citricum effervescens.

Brausemagnesia.

Fünfundzwanzig Theile Magnesiumcarbonat . . . 25
Fünfundsiebenzig Theile Citronensäure 75

werden mit

Zehn Theilen Wasser 10

gemischt und bei 30° getrocknet. Der Rückstand werde in ein feines Pulver verwandelt und darauf mit

Fünfundachtzig Theilen Natriumbicarbonat . . . 85
Vierzig Theilen Citronensäure 40

und

Zwanzig Theilen Zucker 20

innig gemischt. Hierauf verwandle man das Gemenge unter tropfenweisem Zusatze von Weingeist durch sanftes Reiben mit einem Pistill in eine grobkörnig-krümelige Masse, welche, bei gelinder Wärme getrocknet, durch Absieben in die Form eines gleichmässigen, grobkörnigen Pulvers gebracht wird.

Sie sei weiss und löse sich in Wasser langsam, unter reichlicher Kohlensäureentwickelung, zu einer angenehm säuerlich schmeckenden Flüssigkeit auf.

Pilocarpinum hydrochloricum.

Pilocarpinhydrochlor*id*.

Weisse Krystalle von schwach bitterem Geschmacke, an der Luft Feuchtigkeit anziehend, leicht löslich in Wasser oder Weingeist, wenig löslich in Aether oder Chloroform. Sie lösen sich *in Schwefelsäure ohne Färbung*, in rauchender Salpetersäure mit schwach grünlicher Farbe auf.

Die verdünnte wässerige Lösung (1 = 100) röthet Lackmuspapier schwach und wird durch wässerige Jodlösung (1 = 5000), Bromdampf, Quecksilberchlorid und Silbernitrat reichlich gefällt, jedoch durch Ammoniak oder *durch Kaliumdichromat* nicht getrübt. Natronlauge bringt nur in concentrirter Lösung eine Trübung hervor.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,03.
Maximale Tagesgabe 0,06.

Da die wässerige Lösung des Pilocarpinhydrochlorids Lackmuspapier ganz schwach röthet, musste die Bezeichnung: „neutrale Krystalle“, wie sie sich in Ph. G. II findet, wegfallen. Auch empfiehlt es sich, das Verhalten der Salzlösung gegen die gewöhnlichen Alkaloïdreagentien anzuführen, wenngleich charakteristische Reaktionen für das Pilocarpin zur Zeit noch fehlen.

Pilulae aloëticae ferratae.

Eisenhaltige Aloëpillen.

Entwässertes Ferrosulfat

und

gepulverte Aloë zu gleichen Theilen

werden gemischt und mit Hülfe von Weingeist zu einer Pillenmasse verarbeitet, aus welcher 0,1 g schwere Pillen geformt werden, denen mittelst Aloëtinctur eine glänzende, schwarze Oberfläche zu geben ist.

Spiritus Aetheris nitrosi.

Versüsster Salpetergeist.

Zwölf Theile Salpetersäure 12

werden mit

Vierundzwanzig Theilen Weingeist 24

vorsichtig überschichtet und 2 Tage, ohne umzuschütteln, bei Seite gestellt. Alsdann werde die Mischung aus einer Glasretorte der Destillation *im Wasserbade* unterworfen und *das Destillat in einer Vorlage aufgefangen, welche*

Vierundzwanzig Theile Weingeist 24

enthält. Die Destillation werde fortgesetzt, so lange noch im Wasserbade etwas übergeht, jedoch abgebrochen, wenn in der Retorte gelbe Dämpfe auftreten sollten.

Das Destillat werde nach 24 Stunden mit gebrannter Magnesia neutralisirt und aus dem Wasserbade *bei anfänglich sehr gelinder Erwärmung* rectificirt, bis 40 Theile übergegangen sind.

Klare, farblose oder gelbliche Flüssigkeit von angenehmem, ätherischem Geruche und süsslichem, brennendem Geschmacke, völlig flüchtig, mit Wasser klar mischbar. Spec. Gewicht 0,840 bis 0,850. Beim Vermischen mit einer frisch bereiteten concentrirten Auflösung von Eisenchlorür entsteht eine schwarzbraun gefärbte Flüssigkeit.

10 g dürfen nach Zusatz von 3 Tropfen Normalkalilösung keine saure Reaction zeigen.

Ueber einigen Krystallen von Kaliumtartrat aufzubewahren.

Darüber, dass die Vorschrift, welche die Pharmakopöe zu vorliegendem Präparate gegeben, nach mehreren Richtungen hin verbesserungsfähig sei,

um ein an Aethylnitrit recht reiches Destillat zu erhalten, herrscht nirgends Meinungsverschiedenheit. Ob es sich aber empfehle, die Vorschrift zu ändern, glaubte ein Theil der Commissionsmitglieder verneinen zu müssen, angesichts des geringen Werthes, den die Aerzte jetzt mehr auf das Präparat legten. Wenn letzteres in der That der Fall ist, so beruht die Ursache darin, dass der versüsste Salpetergeist nicht als ein eigentliches Arzneimittel, vielmehr nur als ein Geschmackscorrigens von ihnen angesprochen wird. Es darf uns dies jedoch nicht abhalten, die verbessernde Hand an ein mangelhaftes Präparat anzulegen, wenn es sich auch nur darum handelt, ein Geschmackscorrigens so gehaltvoll wie möglich zu machen. Der Gedanke, mit dem grösseren Gehalte an Aethylnitrit werde der versüsste Salpetergeist weniger haltbar, möchte jedoch abzuweisen sein, da die Ursache der steten Säuerung des Präparats vorzugsweise in seinem Aldehydgehalte zu suchen ist. Ein möglichst aldehydfreigewordener Spiritus Aetheris nitrosi ist der Säuerung nunmehr sehr wenig ausgesetzt; sein Gehalt an Aethylnitrit vermindert sich zwar während des Stehens in halbgefüllten, häufig geöffneten Flaschen, jedoch nur durch Abdunstung des sehr flüchtigen Nitrits.

Von diesem Gesichtspunkte aus wurde die Vorschrift zu vorliegendem Präparate in folgenden Punkten geändert:

1) Die Hälfte des anzuwendenden Weingeistes wird vorgeschlagen;

2) die andere Hälfte des Weingeistes wird über die Salpetersäure geschichtet und damit 2 Tage ruhig stehen gelassen, so dass die Mischung sich allmählich vollzieht;

3) die erste Destillation wird im Wasserbade ausgeführt und zwar so lange, als noch darin etwas übergeht, beziehungsweise bis gelbe Dämpfe entwickelt werden.

Zur Begründung dieser Abänderungen diene folgende Auseinandersetzung.

Zunächst hat die Erfahrung hinreichend gelehrt, dass die Aethylnitritbildung erst dann beginnt, wenn in der Retorte das Verhältniss des Weingeistes zur Salpetersäure auf 2 : 1 herabgesunken ist. Werden in Befolgung der Vorschrift der Pharmakopöe 4 Theile Weingeist auf 1 Theil Salpetersäure in Anwendung gezogen, so destillirt die Hälfte des Weingeistes nahezu unverändert über. Man wird daher die Destillationsarbeit erheblich abkürzen können, wenn man nur 2 Theile Weingeist mit der Salpetersäure mischt und der Destillation unterwirft, die übrigen 2 Theile Weingeist einfach vorschlägt.

Sodann haben vielfache Versuche nachgewiesen, dass eine Schichtung des Weingeistes über der Salpetersäure und ruhiges Stehenlassen, bis sich die Mischung allmählich vollzogen hat, wozu meistens 2 Tage genügen, die Aetherbildung sehr beschleunigt. Man nimmt dabei schon recht bald ein Aufsteigen von feinen Gasbläschen wahr, und bei der nachfolgenden Destillation geht alsdann von Anfang an ein ätherreicher Weingeist über. Dehnt man das Stehenlassen der überschichteten Flüssigkeiten auf einige Wochen aus, so wird allmählich fast die ganze Menge der Salpetersäure gebunden, und man kann sofort zur Neutralisation mit Magnesia und zur Rectification übergehen, so dass die erste Destillation vollständig umgangen wird.

In Ermangelung einer guten Methode, die Menge des gebildeten Aethylnitrits zu bestimmen, wurden einige Versuche angestellt, durch Bestimmung der rückständigen Salpetersäuremenge die Quantität der in Action getretenen Salpetersäure zu erforschen. Hierbei wurde constatirt, dass bei sofortiger Mischung des Weingeistes mit der Salpetersäure 30 Proc. der letzteren im Rückstande verblieben, also 70 Proc. in Aether übergeführt wurden; dass dagegen bei Ueberschichtung der Flüssigkeiten und nach 2 tägigem ruhigen Stehen nur 20 Proc. der angewandten Salpetersäure im Rückstande verblieben, mithin 80 Proc. in Wirksamkeit getreten waren. In beiden Fällen befanden sich nur sehr geringe Mengen freier Säure im Destillate.

Ferner empfiehlt es sich, auch die erste Destillation im Wasser- resp. Dampfbade vorzunehmen. Nicht allein, dass dadurch die Gefahr der Ueberhitzung und des Auftretens gelber salpetrigsaurer Dämpfe sehr herabgemindert wird, ohne die ganze Arbeit zu verzögern oder umständlicher zu machen — die Destillation erfolgt aus dem Wasser- oder Dampfbade ebenso präcise und schnell, wie aus dem Sandbade oder über freiem Feuer —, liegt vielmehr noch ein Hauptvorzug darin, dass man die Operation vollständig zu Ende führen kann und die grösstmögliche Menge Aethylnitrits gewinnt. Unterbricht man nämlich nach Vorschrift der Pharmakopöe die Destillation, sobald von einer Mischung aus 12 Theilen Salpetersäure und 48 Theilen Weingeist 40 Theile Destillat gesammelt sind, so ist die Erzeugung des Salpeteräthers noch lange nicht zu Ende gelangt. Im Gegentheil kann man von dem genannten Zeitpunkte an noch einen erheblichen Antheil von diesem, für das Präparat werthvollsten Bestandtheil gewinnen und liegt kein Grund vor, diesen Antheil verloren zu geben. Es wird vielmehr als Endpunkt der Arbeit derjenige Moment zu bezeichnen sein, wenn bei Anwendung des Wasserbades (Dampfbades) nichts mehr übergeht. Nur das Auftreten gelber Dämpfe in der Retorte würde ein Abbrechen der Destillation veranlassen. Aber solche Erscheinungen sind bei Anwendung des Wasserbades nur ausnahmsweise zu erwarten. Gewöhnlich destilliren aus 12 Theilen Salpetersäure und 24 Theilen Weingeist, wenn man die Destillation fortsetzt, solange im Wasserbade etwas übergeht, 28 Theile über, welche mit den 24 Theilen vorgeschlagenen Weingeistes zusammen 52 Theile ausmachen.

Schliesslich schien die zusätzliche Bemerkung sehr empfehlenswerth, bei der Rectification anfänglich nur eine sehr gelinde Erhitzung anzuwenden. Der Salpeteräther ist eine bei 16° siedende Flüssigkeit und geht daher bei der Rectification im ersten Antheile über. Fractionirte Rectificationen haben dies auch stets bestätigt. Da das Aethylnitrit ein höheres spec. Gewicht (0,947) besitzt, wie der versüsste Salpetergeist, so wurde das erste Viertel des Rectificats nicht allein im Geruche und in der Reaction mit Eisenchlorür als am ätherreichsten gefunden, sondern zeigte auch ein höheres spec. Gewicht, als wie die beiden nächst nachfolgenden Viertel. Erst das letzte, ätherfreie Viertel übertraf, zufolge seines Wassergehaltes, an Dichte das erste Viertel.

Da die Abscheidung der überschüssig angewendeten Magnesia vor der Rectification mittelst Filtration ohne Bedeutung ist, wurde hierüber ebensowenig eine Bestimmung getroffen, wie dies die Pharmakopöe gethan hat.

Spiritus Angelicae compositus.

Zusammengesetzter Angelicaspiritus.

Sechszehn Theile zerschnittener Angelicawurzel . . 16
Vier Theile zerschnittener Baldrianwurzel 4
Vier Theile zerstossener Wachholderbeeren 4
werden mit
Fünfundsiebenzig Theilen Weingeist 75
und
Hundertfünfundzwanzig Theilen Wasser 125
24 Stunden hindurch macerirt, und
Hundert Theile abdestillirt 100
In dem Destillate werden
Zwei Theile Campher gelöst 2

Klare, farblose Flüssigkeit. Spec. Gewicht 0,890 bis 0,900.

Tinctura Asae foetidae.

Asanttinctur.

Zu bereiten aus
Einem Theile Asant 1
mit
Fünf Theilen Weingeist 5

Eine Tinctur von gelblich-braunrother Farbe *sowie dem Geruche und Geschmacke des Asants.*

Spec. Gewicht 0,851 bis 0,857. Die zusätzliche Bemerkung: „vom Geruche und Geschmacke des Asants", obwohl selbstverständlich scheinend, ist zur Charakteristik der Tinctur nöthig, zumal derartige Bestimmungen bei sämmtlichen übrigen Tincturen beigefügt sind.

Tinctura Aurantii.

Pomeranzentinctur.

Zu bereiten aus
Einem Theile Pomeranzenschale 1
mit
Fünf Theilen verdünnten Weingeistes 5

Eine Tinctur von röthlich-gelbrauner Farbe und dem Geruche und Geschmacke der Pomeranzenschale.

Spec. Gewicht 0,912 bis 0,918.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Grünfärbung der Apomorphinlösungen. — Zu der von Bernbeck gemachten Mittheilung (Arch. 1885, S. 937) über die Grünfärbung der Lösungen des Apomorphinhydrochlorats bemerkt E. Mylius, dass diese Grünfärbung nicht von Anwesenheit von Ammoniak, sondern von Anwesenheit von Alkali überhaupt abhängig sei. Das freie Alkali aber geben unsere Arzneigläser freigebig genug her (vergl. Arch. 1885, S. 941), so dass bei dem hohen Aequivalentgewicht des Apomorphins aus einer neutralen Lösung desselben sehr schnell eine merkbare Menge in Freiheit gesetzt und der oxydirenden Einwirkung der Luft zugänglich gemacht werden kann. Die Eigenschaft, bei Gegenwart von Alkali sich rasch unter Färbung zu oxydiren, bei Gegenwart von Säure aber sauerstofffest zu sein, zeigt ausser dem Apomorphin noch eine grosse Anzahl organischer Stoffe. (*Pharm. Zeit.* **30,** *883.*)

Zur Prüfung von Kalium jodatum. — Bei Vornahme der Prüfung des Jodkalium auf Jodsäure ist es nach einer Beobachtung von Mühe wichtig, sich vorher von der guten Beschaffenheit des zu verwendenden Liquor Amyli volumetr. zu überzeugen; längere Zeit aufbewahrte und sauer gewordene Stärkelösung verursacht stets eine Bläuung der Jodkaliumlösung. (*Pharm. Centralb.* **25,** 552.)

Zur Prüfung des Natrium bicarbonicum auf vollständige Abwesenheit von Natriumcarbonat empfiehlt Hager, in ein kleines, etwa 1 cm weites Reagirglas etwa im Umfange einer Linse oder Erbse Mercuronitrat in kleinen Krystallen zu geben, darauf zunächst eine Schicht des pulvrigen Natriumbicarbonats in Höhe von 1,0 bis 1,5 cm und alsdann an der Innenwandung des Cylinders sanft niederfliessend 3 bis 4 ccm destillirtes Wasser, jede Agitation vermeidend. Das Mercuronitratlager am Grunde der Schichtung bleibt eine volle Stunde farblos, wenn das Präparat asolut frei von Natriumcarbonat ist, enthält es aber mehr oder weniger von letzterem, so zeigt das Mercuronitratlager alsbald oder nach 1 bis 2 Minuten eine breite graue Einfassung oder durchweg graue Conglomerate, umlagert von gelblichen Streifen oder Massen. Falls das Mercuronitrat etwas Mercurinitrat enthält, wird ersteres bei der Probe gelblich, was zu beachten ist, um sich vor Täuschung zu bewahren. (*Pharm. Centralh.* **26,** 565.)

Zur Prüfung der ätherischen Oele auf einen Gehalt von Terpentinöl. — In Hager's neuem Werke: „Chemische Reactionen zum Nachweise des Terpentinöls in ätherischen Oelen u. s. w.", welches im 1. Decemberhefte des vorigen Jahrg. des Archiv Besprechung gefunden hat, wird auf Grund der mit 6 Mustern angestellten Guajakprobe das Oleum Menthae crispae als ein schwach ozonoprothymes Oel aufgeführt, das betreffende Krauseminzöl selbst aber als frei von Terpentinöl bezeichnet. Verfasser hat seitdem noch weitere 7 Muster Krauseminzöl der Guajakprobe unterworfen und dabei die Erfahrung gemacht, dass er sich bei Beurtheilung des zuerst erwähnten Krauseminzöles geirrt hat, insofern dasselbe 4 bis 5 Proc. Terpentinöl enthielt. „Reines Krauseminzöl ist adiaphorisch, und frei von Terpentinöl mit Guajakharz, Weingeist, Benzol und mehreren Tropfen stimulatorischen Citronellöl einige Male aufgekocht, zeigt es nur bräunlichgelbe Farbe, bei Terpentinölgehalt aber eine violette. Die aufgeführten 6 Oelmuster sind sämmtlich mehr oder weniger terpentinölhaltig." —

Es bleibt abzuwarten, ob sich unter den ozonoprothymen, adiaphorischen und stimulatorischen Oelen nicht noch ein paar finden werden, die gegen den

ihnen angewiesenen Platz Protest erheben; inzwischen ist die Wissenschaft wenigstens durch drei hübsche neue Kunstausdrücke bereichert worden. (*Pharm. Centralh.* **26,** *589.*)

Neue Fehling'sche Lösung. — Zur Bestimmung von Traubenzucker empfiehlt Schmiedeberg eine Kupferlösung, welcher er den Namen „Neue Fehling'sche Lösung" gegeben hat. Um sie zu bereiten, werden 34,632 g krystallisirtes Kupfersulfat in 200 ccm Wasser gelöst; weiter löst man 16,0 g Mannit in 100 ccm Wasser, mischt beide Lösungen und fügt zu der Mischung 480 ccm Natronlauge von 1,145 spec. Gew. Nunmehr wird das Ganze mit Wasser auf 1 Liter gebracht. Ist die Lösung aus reinem Mannit hergestellt, so hat sie vor der gewöhnlichen mit Seignette-Salz bereiteten den Vorzug grosser Haltbarkeit. Selbst wenn nach sehr langem Stehen bei Zimmertemperatur anscheinend in Folge von Verunreinigungen sich am Boden des Glases ein wenig Kupferoxydul abgeschieden hat, bleibt die darüber stehende Lösung beim Kochen vollkommen unverändert und kann mit grossem Vortheil zu quantitativen Untersuchungen auf Zucker verwendet werden. (*Chemiker-Zeit.* **9,** *1432.*)

Ueber die Bestimmung des Gerbstoffs. — Unter den Methoden zur Gerbstoffbestimmung gilt als die beste die Löwenthal'sche Methode, welche auf der Oxydation von Gerbsäure mit Kaliumpermanganat beruht; gleichzeitig mit dem Gerbstoff wird eine ihm beigemischte Menge Indigocarmin in schwefelsaurer Lösung oxydirt und da die Oxydation des Gerbstoffs und des Indigos gleichzeitig verläuft, so wird aller Gerbstoff oxydirt sein, wenn die Farbe des Indigos verschwunden ist. von Schröder hat in einer äusserst sorgfältig ausgeführten, durch eine grosse Reihe Versuche belegten Arbeit gezeigt, dass die Methode bei verschiedener Art der Ausführung, insbesondere bezüglich des Tempos bei der Zutröpfelung der Chamäleonlösung, sehr abweichende Resultate zulässt und empfiehlt auf Grund seiner Untersuchungen die Löwenthal'sche Methode in folgender Weise auszuführen:

An Chemikalien sind erforderlich: 1) Eine Chamäleonlösung, hergestellt aus 10 g bestem Kaliumpermanganat gelöst in 6 Liter Wasser. 2) Eine Indigolösung, die man herstellt, indem man 30 g bestes, lufttrocknes Indigotin in 3 Liter verdünnter Schwefelsäure (1 : 5 dem Volum nach) löst und noch 3 Liter Wasser hinzugiebt und filtrirt; die Filtration ist eigentlich überflüssig, sie dient aber als Controle, dass das verwendete Indigotin tadellos gewesen ist, denn es darf nichts Unlösliches auf dem Filter zurückbleiben. 3) Hautpulver; dasselbe (zu beziehen von Dr. Carl Roth in Berlin) muss weiss, fein wollig sein und darf an kaltes Wasser keine Chamäleonlösung reducirenden Bestandtheile abgeben; zum Gebrauche weicht man das Hautpulver in Wasser circa 20 Stunden ein, bringt auf reine Leinwand, wäscht mehrmals mit Wasser nach und presst gelinde ab. Das Hautpulver vertritt die Stelle des von Löwenthal verwendeten Leims.

Um den Titer des Chamäleons zu stellen, löst man 2 g reinstes Tannin (lufttrocken) zu 1 Liter und bestimmt den Gesammtchamäleonverbrauch mit 10 ccm dieser Lösung. Ferner stellt man den Chamäleonverbrauch nach dem Behandeln mit Hautpulver fest, indem man 50 ccm Tanninlösung mit 3 g eingeweichtem und wieder gehörig abgepresstem Hautpulver unter öfterem Umschütteln 18 bis 20 Stunden behandelt, dann filtrirt und wieder 10 ccm des Filtrats titrirt. Das Tannin ist gut, wenn der Chamäleonverbrauch beim Hautfiltrat nicht über 5 Proc. des Gesammtchamäleonverbrauchs beträgt; das Tannin ist aber noch zur Titerstellung brauchbar, wenn der Chamäleonverbrauch beim Hautfiltrat 10 Proc. des Gesammtchamäleonverbrauchs nicht übersteigt. Genügt das Tannin dieser Anforderung, so bestimmt man (durch Trocknen bei 94 bis 100° C.) seinen Wassergehalt und stellt, resp. berechnet aus dem bereits gemachten Versuch den Titer nach Trockensubstanz des Tannins. Das getrocknete Tannin darf nicht zum Titriren

benutzt werden. Der erhaltene Titer giebt, mit 1,05 multiplicirt, den wahren Titer.

Beim Titriren selbst soll man nicht, wie Neubauer vorschrieb, die Chamäleonlösung tropfenweise und unter heftigem, fortwährendem Umrühren der Chamäleonlösung zusetzen, man lässt vielmehr in die die Indigolösung und Gerbstoff enthaltende, auf $^3/_4$ Liter verdünnte Flüssigkeit aus einer Glashahnbürette immer auf einmal 1 ccm Chamäleonlösung zufliessen und rührt nach jedem Zusatz 5 bis 10 Secunden stark um. Ist die Flüssigkeit hellgrün geworden, so setzt man vorsichtig nur 2 bis 3 Trofen auf einmal zu, rührt um und fährt damit fort, bis die Flüssigkeit rein goldgelb geworden ist. Das Becherglas, welches die zu titrirende Flüssigkeit enthält, muss auf einer weissen Unterlage stehen, damit man das Ende der Reaction scharf erkennen kann.

Behufs Ausführung der Gerbstoffbestimmungen werden die Gerbstoff-Extracte in heissem Wasser gelöst und filtrirt; aus rohen Gerbmaterialien (Rinden, Hölzern, Gallen etc.) wird der Gerbstoff durch fünfmaliges Extrahiren mit je 200 ccm Wasser (am besten in dem von v. Schröder angegebenen Apparate) in Lösung gebracht und die Flüssigkeit zu 1 Liter aufgefüllt. Hiervon wird ein aliquoter Theil abfiltrirt. Man verwendet zu einer Gerbstoffbestimmung 20 g Gerbmaterial, wenn voraussichtlich ca. 5 bis 10 Proc. (Mittel 7,5 Proc.); 10 g Gerbmaterial, wenn voraussichtlich ca. 10 bis 20 Proc. (Mittel 15 Proc.); 5 g Gerbmaterial, wenn voraussichtlich noch mehr Procente Gerbstoff in der zu untersuchenden Substanz vorhanden sind.

Man misst nun 20 ccm Indigolösung in ein grosses Becherglas, fügt $^3/_4$ Liter Wasser zu und titrirt, wie oben angegeben, mit Chamäleonlösung, bis die Flüssigkeit auf Zusatz des letzten Tropfens rein goldgelb wird. Es gehört einige Uebung dazu, um die richtige Nuance zu erkennen, hat man aber erst mehrere Titrationen ausgeführt, so ist man über das Ende der Reaction nie im Zweifel. Sind die Lösungen rein und in der angegebenen Concentration, so wird man auf 20 ccm Indigo etwa 10,7 ccm Chamäleon verbrauchen. Nun titrirt man 20 ccm Indigolösung + 10 ccm klaren Gerbstoffauszug + $^3/_4$ Liter Wasser mit Chamäleon und stellt so den Gesammtchamäleonverbrauch fest. Sodann werden 50 ccm Gerbstoffauszug mit 3 g Hautpulver, wie bei der Titerstellung angegeben, behandelt, und schliesslich 10 ccm Indigo + $^3/_4$ Liter Wasser titrirt. Dadurch erfährt man den Chamäleonverbrauch nach der Hautausfällung. Die Differenz zwischen diesem und dem Gesammtchamäleonverbrauch ergiebt die Menge Chamäleon, welche für den analysirten Gerbstoff in Rechnung zu bringen ist, und mit dem bei der Titerstellung erhaltenen Titer multiplicirt, erhält man den Tanningehalt von 10 ccm des Gerbstoffauszugs; durch einfache Rechnung erfährt man dann den Procentgehalt des analysirten Materials. Es ist nothwendig, dass die Concentration der zu analysirenden Gerbstoffauszüge annähernd der der Tanninlösung zur Titerstellung gleich ist, wenn man gute Resultate erlangen will. (*Durch Pharm. Centralh.* **26**, *566.*)

Bestimmung des Wassers in der krystallinischen Borsäure. Nach dem Verfahren von Stolba (Zeitschr. f. anal. Chemie 1864, 357) lässt sich der Wassergehalt einer reinen krystallisirten Borsäure sehr genau bestimmen, indem man in einer Platinschale zur wässerigen Lösung von einem Theil der zu untersuchenden Borsäure 4 Theile reinen Borax giebt, zur Trockne verdampft und bis zum Schmelzen erhitzt. Bei Gegenwart von Schwefelsäure, welche sich sowohl in der rohen kalifornischen und in noch erheblicherer Menge in der rohen toskanischen Borsäure vorfindet, ist die Stolba'sche Methode aber nicht anwendbar, da hierbei die Schwefelsäure partiell entweicht, und bei der toskanischen Borsäure ausserdem auch das Ammoniak verflüchtigt wird.

In solchen Fällen erhält man nach H. Gilbert völlig befriedigende Resultate durch Eintragen der Borsäure in Kalkmilch, Abdampfen und Glühen,

Es ist nicht nöthig, erheblich mehr Kalk anzuwenden, als die Borsäure zur Bildung von $2CaO, 2B^2O^3$ erfordert. Man bringt ca. 1,5 g käuflichen Aetzkalk in eine Platinschale, glüht auf dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht, übergiesst den Kalk mit ca. 10 ccm Wasser, rührt 2 g Borsäure mittelst eines Glasstäbchens in die Kalkmilch ein, spritzt das Anhaftende zum Schaleninhalt und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Dann erhitzt man anfangs mit kleiner, später voller Flamme und zuletzt, um die aufgenommene Kohlensäure zu verjagen, noch 5 Minuten auf dem Gebläse. Der Gewichtsverlust ist Wasser, bei der toskanischen Borsäure Wasser + Ammoniak, welches letztere selbstverständlich besonders ermittelt und in Abzug gebracht werden muss. Eine reine Handels-Borsäure ergab nach diesem Verfahren 43,74 pCt. Wasser, eine zweite Bestimmung in gleicher Weise ausgeführt 43,80 pCt. Wasser. (*Repertor. anal. Chem.* **5**, *374.*)

Thymolisirte Vaccinelymphe. — Es ist kein Zweifel, dass in nicht zu langer Zeit die von Menschen entnommene Lymphe ganz ausser Cours gesetzt und nur noch frisch entnommene Thierlymphe zur Vaccination und Revaccination verwendet werden wird. Gegenwärtig ist aber noch nicht aller Orten, auch nicht hinreichend viel und zu mässigem Preise Thierlymphe zu haben, so dass die Menschenlymphe nicht ganz entbehrt werden kann. Um diese zu conserviren und jederzeit in bester Beschaffenheit zur Verwendung bereit zu haben, empfiehlt R. Kobert seine schon im Jahre 1878 angegebene Lympheconservirungsmethode und ist wie folgt zu verfahren: Die dem Arme der Impflinge am siebenten oder achten Tage entnommene Lymphe wird aus den Auffangecapillaren möglichst bald, jedenfalls innerhalb der ersten 24 Stunden in ein Uhrschälchen ausgeblasen, mit der gleichen Menge 0,1 procentiger, wässriger Thymollösung versetzt und gut umgerührt, wobei sich ein reichliches Coagulum bildet. Dieses wird beseitigt und die nun ganz klare, leichtflüssige Lymphe von Neuem in Capillaren, welche an beiden Enden abgeschmolzen werden, gefüllt. Derartig hergestellte Thymollymphe wirkt, wie die Erfahrung gezeigt hat, noch nach Jahren (während die vielfach empfohlene Carbollymphe schon nach 2 Monaten wirkungslos zu sein pflegt) und ist denjenigen Apothekern, welche Lymphe vorräthig halten wollen, als eine der brauchbarsten Sorten zu empfehlen. (*Pharm. Zeit.* **30**, *883.*)

Kammfett, gereinigtes und Klauenöl, gereinigtes. — Zur Reinigung dieser beiden, im Handverkaufe häufig begehrten Fette giebt E. Dieterich folgende Vorschriften: 1) 1000 Th. Kammfett, 250 Th. Spiritus, 250 Th. Wasser und 10 Th. Natronlauge werden in einer Flasche gemischt, bleiben unter öfterem Durchschütteln 24 Stunden stehen und werden dann im Dampfapparat in einer Abdampfschale so lange erhitzt, bis das Gewicht der ganzen Masse nur noch 1250 Theile beträgt. Man bringt nach dem Erkalten in eine Abklärflasche, wäscht hier so oft mit warmem Wasser aus, als das Waschwasser noch alkalisch reagirt und filtrirt schliesslich das Oel im Dampftrichter durch Filtrirpapier über Natrium sulfuricum dilapsum.

2) 1000 Th. Klauenöl, 500 Th. Spiritus und 1 Th. Tannin (im Spiritus vorher gelöst) bringt man in eine Flasche und lässt unter öfters wiederholtem Umschütteln acht Tage in einem warmen Raume stehen. Man zieht dann den Spiritus ab, wäscht mit 250 Th. Spiritus nach und stellt das Oel in eine Temperatur von ungefähr 12° C. Hier überlässt man es mindestens 3 Monate und zwar vor Licht geschützt der Ruhe und filtrirt dann in derselben Temperatur die körnigen Ausscheidungen ab. Vielfach behandelt man das Klauenöl mit Natrium bicarbonicum. Wenn man das Oel aber nicht bis zum Kochen erhitzt — und dies ist hier nicht statthaft — so bleiben Spuren der entstandenen Seife im Oele gelöst und hindern die Ausscheidung festerer Glyceride. Andererseits wirkt der Weingeist und besonders das Tannin coagulirend auf den reichlich vorhandenen Schleim. (*Pharm. Centralh.* **26**, *587.*)

G. H.

Nahrungs- und Genussmittel, Gesundheitspflege.

Hygiene.

A. Emmerich veröffentlicht weitere Untersuchungen über die Pilze der *Cholera asiatica* (vgl. Arch. 223, 308). Verf. constatirt zunächst, dass es ohne Zweifel Fälle giebt, in welchen Kommabacillen überhaupt und die Koch-schen Kommabacillen speciell, weder durch die mikroskopische Untersuchung, noch durch das Plattenverfahren gefunden werden. Dagegen hat noch Niemand darauf hingewiesen, dass ausser den Koch'schen Kommabacillen noch mehrere andere kommaförmige Vibrionen im Cholerastuhl und im Darminhalte von Choleraleichen häufig vorkommen. Verf. constantirte eine Form von Kurzstäbchen sowohl im Blute, als auch in den Organen etc. von Choleraleichen (Neapel). Bei Infectionsversuchen mit dieser Bacillenform in kleineren oder grösseren Mengen wurden bei Meerschweinchen, Katzen, Hunden und Affen choleraähnliche Erscheinungen hervorgerufen. Es hatte jedoch nur eine subcutane Injection den gewünschten Erfolg, wogegen die Verfütterung von Reinculturen der Neapeler Bacterien bei Katzen und Affen auch nicht die geringste Störung der Gesundheit, des Wohlbefindens und des Appetits zur Folge hatten. Weitere Publicationen werden in Aussicht gestellt. (*Archiv f. Hygiene 1885, 291—360.*)

H. Buchner liefert in Anschluss an vorstehende Abhandlung Beiträge zur Kenntniss des Neapeler Cholerabacillus und einiger demselben nahestehender Spaltpilze. Verf. constatirte, dass der von Emmerich bei der Cholera aufgefundene, sogenannte Neapeler Bacillus (Kurzstäbchenform) sich in seinem morphologischen Verhalten unter den bisher bekannten pathogenen Schizomyceten am meisten dem von Eberth und Koch beschriebenen Bacillus des Abdominaltyphus nähert. Wie dieser, bildet er geradlinige Stäbchen, die unter gewissen Bedingungen zu Fäden auswachsen können; dabei ist jedoch der Breitendurchmesser durchschnittlich etwa nur das 5—8fache grösser als beim Typhusbacillus. Von letzterem unterscheidet sich der Neapeler Bacillus ferner durch seine Neigung zur Bildung kürzerer Wuchsformen. Meist erscheint er in Ovalform und sehr kurzen Kurzstäbchen. Ferner fehlt ihm eine stärkere, unter dem Mikroskope wahrnehmbare Eigenbewegung. Die Colonienform bei Plattencultur in Nährgelatine zeigt ebenfalls mit dem Verhalten des Typhusbacillus wesentliche Analogien.

In chemisch-physiologischer Hinsicht gehört der Neapeler Cholerabacillus unter die Gruppe der gährenden, nicht peptonisirenden Bacillen, und nähert sich unter den bekannten pathogenen Spaltpilzen wiederum am meisten dem Typhusbacillus. Seine Gährungstüchtigkeit ist eine mässige und tritt erst in stärkeren Zuckerlösungen deutlich hervor. Rohr-, Trauben- und Milchzucker scheinen aber dann in ziemlich gleicher Weise vergohren zu werden. Entsprechend diesem Gährungsvermögen existirt auch die Fähigkeit der Anaërobinose. In beiden Beziehungen unterscheidet sich der von Emmerich aufgefundene Neapeler Bacillus durchgreifend vom Koch'schen Vibrio der *Cholera asiatica* und vom Finkler-Prior'schen Vibrio Proteus, denen die Gährungstüchtigkeit ebensowohl als Anaërobinose völlig mangelt. Die letzteren stimmen in diesen Beziehungen völlig überein mit dem Milzbrandbacillus, ebenso auch in der Fähigkeit, schon in relativ verdünnten Zuckerlösungen Säure zu bilden.

Gegen Säure ist der Neapeler Bacillus weit weniger empfindlich als z. B. der Koch'sche Vibrio. Ebenso widersteht derselben der Austrocknung in merkwürdigem Grade. Durch intensives Gefrierenlassen konnte weder Verlust, noch Abnahme irgend welcher Eigenschaften herbeigeführt werden.

Von den biologisch nahestehenden, häufiger vorkommenden Bacterienarten lässt sich der Neapeler Bacillus entweder durch Beachtung der Colonienform oder, wenn hierdurch eine Differenzirung nicht mehr möglich ist, noch durch gewisse morphologische, am sichersten aber durch einige

	Peptonisirt die Gelatine	Gährungstüchtig	Anaërobiotisch	Säurebildung in verd. Zuckerlösung
Neapeler Bacillus	—	+	+	—
Typhusbacillus	—	schwach	?	—
Vibrio Koch	+	—	—	+
Vibrio Proteus	+	—	—	+
Milzbrand-Bacillus	+	—	—	+

chemische Merkmale trennen. Es ist hiernach der Schluss erlaubt, dass eine dem Neapeler Bacillus gleiche Bacterienart unter den gewöhnlich im Menschen und in dessen Umgebung vorkommenden Schizomyceten nicht existirt. (*Archiv f. Hygiene 1855, 361—442.*)

Dr. Renk wendet sich in einem Aufsatze gegen die Ausführungen von A. Peiffer (vgl. Archiv 223, 853), Bacterien und Grundwasser betreffend. Verf. betont, dass das Grundwasser und sein Stand isolirt von den anderen Bodenverhältnissen für Pettenkofer so bedeutungslos ist, wie der Zeiger und das Zifferblatt einer Uhr, getrennt von dem Uhrwerke, zu dem sie gehören, ferner, dass sich Pettenkofer den Stand des Grundwassers nur als einen deutlich sichtbaren Index für den zeitlichen Rhythmus in der Aufeinanderfolge und Dauer gewisser Befeuchtungszustände einer über dem Grundwasser liegenden Bodenschicht erwählt habe, und dass es gleichgültig sei, ob dieser Zeiger einige Fuss näher oder ferner der Oberfläche hin und hergehe. Die Ansicht, dass das Hauptverkehrsmittel, durch welches Pilze aus tieferen Bodenschichten an die Oberfläche und zur Verstäubung gelangen können, das kapillare Wasser, die Bodenfeuchtigkeit ist, ist von den Lokalisten, im Verein mit Pettenkofer, schon seit längerer Zeit vertreten. (*Repert. d. analyt. Chemie. 85, 367—374.*)

Milch. — J. van Geuns stellte Versuche an über die Einwirkung des Pasteurisirens auf die Eigenschaften der Milch. Das Pasteurisiren verschiedener Getränke besteht in einer vorübergehenden Erwärmung der zu conservirenden, in geschlossenen Gefässen befindlichen Flüssigkeiten auf eine Temperatur, welche noch unterhalb der Siedehitze des Wassers liegt. Der zum Pasteurisiren der Milch benutzte Thiel'sche Apparat besteht in der Hauptsache aus einem Metallcylinder mit doppelten Wänden, in deren Zwischenraum Wasser gefüllt und durch einen Dampfstrom auf 80—90° C. erhalten wird. Die Innenwand ist wellenförmig gebogen, bezl. aus Wellblech gefertigt. In einer dünnen Schicht fliesst die Milch im Inneren des Cylinders dieser Wellenfläche entlang, so dass sie, unten angelangt, also in kürzester Zeit auf 75—85° C. erwärmt ist. Die so rasch erhitzte Milch wird alsdann sofort über eine ähnliche wellenförmige Fläche geleitet, die die Aussenwand eines mit Eiswasser gefüllten Metallcylinders bildet. Die heisse Milch wird hierdurch plötzlich auf 10—12° C. abgekühlt. Die so behandelte Milch soll, wenn sie gehörig unter Abschluss der Luft aufbewahrt wird, sich längere Zeit unverändert erhalten.

Verf. untersuchte derartige Milch in Rücksicht 1) auf Säurebildung, 2) auf Veränderung des Caseïngehaltes und 3) auf die Entwickelung und die Zahl der in der Milch anwesenden niederen Organismen.

Aus den Versuchen des Verf. geht hervor, wie auch schon durch Fleischmann bekannt war, dass durch Pasteurisiren die Milchsäurebildung nicht verhindert wird; jedoch wird die Milch unter gewöhnlichen Umständen und gleichen Verhältnissen viel früher sauer als die nämliche Milch, die durch Pasteurisiren präservirt wurde. Während die nicht pasteurisirte Milch bereits am

2. Tage den Anfang der Milchsäuregährung erkennen liess, trat in der pasteurisirten Milch die erste schwach saure Reaction erst am 3., bezw. 5. oder 6. Tage auf.

Bezüglich des Caseïns ist die durch das Pasteurisiren herbeigeführte Veränderung nicht so gross, dass hier eine besondere Wirkung dieses Verfahrens nachzuweisen wäre. Verf. constatirte ferner, dass das Pasteurisiren genügt, um von den in der Milch enthaltenen Organismen, speciell von solchen, welche sich in Nährgelatine entwickeln, den weitaus grössten Theil zu vernichten oder soweit zu schwächen, dass sie sich in der Milch erst späterhin oder nur bei sehr günstigen Temperaturverhältnissen wieder erholen, in der Nährgelatine dagegen unter Umständen gar nicht mehr zum Wachsthum gelangen. (*Archiv f. Hygiene 85, 464—485.*)

Entbitterte Lupinen. — P. Soltsien bespricht die Methoden der Lupinenentbitterung, unter besonderer Berücksichtigung des von ihm entdeckten Verfahrens. In Erwägung der Wichtigkeit, welche die entbitterten Lupinen vielleicht auch als Nahrungsmittel erlangen können, mag im Nachstehenden über das Wichtigste jenes interessanten Aufsatzes referirt werden.

Ein Entbitterungsverfahren, welches schon seit einiger Zeit angewendet wird, ist das Siewert'sche. Die Lupinen werden nach diesem mit verdünnter Salzsäure behandelt. Bei Fütterungsversuchen mit derartig entbitterten Lupinen soll sich das Verfahren auch gut bewährt haben. Die Milch von Kühen, welche bis zu 6 Pfund entbitterter Lupine erhielten, zeigte keinen bitteren Geschmack, während sie nach Füttern mit nur 1 Pfund nicht präparirter Lupinen bitter war. Obgleich schon länger bekannt, hat sich dies Verfahren anscheinend doch noch nicht eingebürgert, vielleicht deshalb, weil die Entbitterung nicht vollständig genug gelingt. Ein ferneres, patentirtes Verfahren (Habermann) beruht darauf, dass die Lupinen bei 70° gedarrt und mit Wasser von gleicher Temperatur extrahirt werden. Es ist Verf. nicht bekannt, wieweit dieses Verfahren zufriedenstellende Resultate liefert. Auch ist derselbe bei der Frage der Lupinenentbitterung persönlich zu sehr interessirt, als dass er die genannten Methoden hier näher besprechen könnte, überlässt dies daher gern einem ganz unparteiischen fremden und berufeneren Beurtheiler. Ein drittes Verfahren ist dasjenige von Simpson, dessen Resultate ausführlich im Pharmaceutischen Handelsblatt, Beilage der Pharm. Ztg. vom 28. Octbr. cr. besprochen sind. Das Verfahren ist nicht bekannt gegeben, wohl aber ist gesagt, dass dasselbe ein sehr billiges und einfaches sei. Simpson hat aus entbitterten Lupinen Mehl und Kleie hergestellt, er hat ferner Brod und Schiffszwieback aus diesem Mehl gebacken, ersteres mit Zuhülfenahme von Roggenmehl, hat aus den entbitterten Lupinen einen Brei gekocht, der dem Erbsenbrei sehr ähnlich ist, hat dieselben benutzt, um durch Rösten ein Kaffeesurrogat daraus herzustellen und dergl. mehr. Es kann auf diesen längeren Artikel hier nur verwiesen werden, erwähnt sei aber noch die Analyse, welche derselbe enthält und nach welcher die Simpson'schen Lupinen enthalten sollen: Wasser 9,45, Proteïn 39,13, verwerthbare Cellulose 13,29, Fett 4,06, Zucker 2,35, nicht verwerthbare Cellulose 11,43, Gummi und Pektin 15,90, Bitterstoff 0,60, Mineralstoff 3,59 Proc. Wie aus der Analyse hervorgeht, ist der Bitterstoff nicht gänzlich beseitigt, es fällt aber auf, dass er noch in Höhe von 0,6 Proc. angegeben wird. Simpson verwendet, wie Verf. bekannt geworden, die Samen von Lupinus angustifolius, diese enthalten jedoch nach Weiske überhaupt nur 0,29 Proc. Bitterstoff, nach Täuber Gesammtalkaloïde 0,25 Proc.; hier besteht also ein unerklärlicher Widerspruch. Selbst aber, wenn Lupinus luteus verwendet wäre, erscheint der Bitterstoff in obiger Analyse noch recht hoch, denn nach Weiske enthält Lupinus luteus 0,81 Proc. Bitterstoff, nach Täuber 0,81 Gesammtalkaloïde, nach Wildt 0,8—1,1, nach Siewert 0,6 Proc. Die Simpson'schen Präparate aus entbitterter Lupine sind von Prof. Kühn in Halle und Dr. Stohmann in Leipzig laut Artikel sehr günstig beurtheilt,

sie haben auch dem Naturwissenschaftlichen Verein für Sachsen und Thüringen vorgelegen und, soweit das äussere, appetitliche Aussehen allein ein Urtheil gestattet, gut gefallen.

Während das Simpson'sche Verfahren, wie erwähnt, nicht bekannt gegeben wird, hat Verf., welcher sich schon seit einiger Zeit mit der Entbitterung verschiedener Samen beschäftigt hatte, in der vorhergehenden Sitzung genannten Vereins ein eigenes Verfahren der Entbitterung der Samen der gelben Lupine, welches zur Patentirung eingereicht ist, bekannt gegeben. Es lassen sich nach demselben vollständig oder doch fast vollständig entbitterte, geniessbare Lupinen (der Geschmack dieser noch gequollenen Lupinen ist nicht unähnlich dem von Haselnüssen, nur weniger süss) in der Weise erzielen, dass man sie gut gereinigt mit der circa dreifachen Menge kalten Wassers, welches 6—10 Proc. (je nach der Jahreszeit, da zu wenig Zusatz nicht das Eintreten von Gährung verhindert, im Sommer mehr, im Winter weniger) der angewendeten Lupinen an officinellem Salmiakgeist enthält, quellen und mehrere Tage maceriren lässt, dann werden sie in geeigneter Weise sorgfältig mit kaltem Wasser ausgewaschen, was bis zur vollständigen Entbitterung fortgesetzt werden kann und dann noch ebensoviel Zeit beansprucht. Also auch dieses Verfahren ist einfach und billig. Hierbei werden sowohl die obengenannten, die Bitterkeit der Lupinen bedingenden Stoffe wie auch des Ikterogen (oder Lupinotoxin) vollständig beseitigt. Ausserdem findet eine Zersetzung von Eiweisskörpern bei dieser Behandlung nicht statt, wieweit ein Verlust, werden Analysen, deren Ausführung sich Verf. vorbehält, darthun, wieweit jedoch ein Verlust an gewissen leicht zersetzbaren, also die Bildung von Lupinosegift vielleicht bedingenden Eiweisskörpern, wird die Zukunft lehren, auch wieweit dieser dann noch zu beklagen wäre. (*Chem. technischer Centralanz. 85, Dec.*)

Essbare Pilze. — R. H. Saltet bespricht die Bedeutung der essbaren Pilze als Nahrungsmittel für den Menschen. Um die Ausnutzung der Speisepilze, über deren Nährkraft sehr hohe Meinungen in medicinischen und Laienkreisen verbreitet sind, zu bestimmen, operirte Verf. speciell mit Champignons. Es erwies sich durch die betreffenden experimentellen Versuche, dass die Ausnutzung der Champignons im menschlichen Darme eine recht ungünstige ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch andere essbare Pilze die gleiche oder eher eine noch ungünstigere Ausnutzung zeigen werden. Selbstverständlich bleibt hiermit der Werth der essbaren Pilze als Genussmittel, als würzende Zugabe zu anderen Speisen etc. unbestritten. (*Archiv f. Hygiene 85, S. 443—460.*)

Wurst. — A. Naumann und J. Lange stellten Versuche an über den Einfluss der Beimengung von Stärkemehl auf das Gewicht und den Fettgehalt gekochter Fleischwurst. Als Stärkemehl diente Kartoffelstärke, als Wurstmasse ein in üblicher Weise bereitetes Fleischfüllsel. (S. Tabelle p. 41.)

Die gekochten Würste hatten nach 2tägigem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur an Gewicht eingebüsst: VI. 6,8 Proc., VII. 9,8 Proc., VIII. 12,2 Proc., IX. 11 Proc., X. 12 Proc. Nach 6 Tagen war die stärkemehlreichste Wurst X. mit 20 Proc. Stärke geschimmelt, während die 4 anderen noch keine Schimmelbildung zeigten. Die mit Stärkemehl versetzten Würste bieten nach dem Kochen ein schöneres Aussehen, sind nicht eingeschrumpft, sondern drall und von glatter Schnittfläche.

Aus Nachstehendem ergiebt sich: 1) Die mit Stärkemehl versetzten Würste halten beim Kochen um einige Proc. Fett weniger zurück als die aus reinem Fleischfüllsel bereiteten. 2) Der Gewichtsverlust der Wurst beim Kochen, bezogen auf das reine ungewürzte Fleischfüllsel, beträgt für die unverfälschte Wurst ungefähr 40 Proc. und verringert sich mit der Menge des zugesetzten Stärkemehls, so dass eine Wurst von nur 3—5 Proc. Stärkemehl beim Kochen schon 16—25 Proc. ihres ursprünglichen Gewichtes an Wassser mehr zurückhält als reine Fleischwurst. Durch das gebräuchliche Einarbeiten

I. Versuchsreihe.

	Zusammensetzung der Wurst		Gewichtsverlust beim Kochen	Fettgehalt nach dem Kochen	Dauer und Umstände des Kochens
	Gewürztes Fleischfüllsel	Stärkemehl	bezogen auf reines, ungewürztes Fleischfüllsel		
I.	100	0	41,6 Proc.	14,1 Proc.	³/₄ Stunde ungestippt, ¹/₄ Stunde gestippt.
II.	99	1	37,0 -	11,7 -	³/₄ Stunde geplatzt, do.
III.	98	2	31,4 -	9,6 -	do. do.
IV.	97	3	22,5 -	10,9 -	³/₄ Stunde ungestippt, do.
V.	96	4	18,8 -	10,6 -	do. do.

II. Versuchsreihe.

	Zusammensetzung der Wurst			Gewichtsverlust beim Kochen	Fettgehalt nach dem Kochen	Dauer und Umstände des Kochens
	Gewürztes Fleischfüllsel	Stärkemehl	Zugesetztes Wasser	bezogen auf reines, ungewürztes Fleischfüllsel		
VI.	100	0	0	39,3 Proc.	24,8 Proc.	³/₄ Stunde ungestippt.
VII.	95	5	0	17,6 -	21,4 -	do.
VIII.	95	5	5	12,5 -	— -	do.

III. Versuchsreihe.

	Zusammensetzung der Wurst			Gewichtsverlust beim Kochen, bezogen auf den ungekochten Wurstinhalt	Dauer und Umstände des Kochens
	Gewürztes Fleischfüllsel	Stärkemehl	Zugesetztes Wasser		
IX.	90	10	ungewogen	11,9 Proc.	³/₄ Stunde gestippt.
X.	80	20	do.	4,8 -	do.

von Wasser vergrössert sich dieser Betrag bei gleichem Stärkemehlgehalte noch bedeutend. Sonach besteht der Gewinn der Wurstfabrikanten und die Benachtheiligung des Consumenten zum allergeringsten Theile in der Menge des zugesetzten minderwerthigen Stärkemehls an sich, sondern vorwiegend in den grossen Wassermengen, welche die Wurst in Folge des Stärkemehlgehaltes bindet. (*Chemikerzeit. 85, 1749.*)

A. Ungerer bemerkt zu vorstehender Abhandlung, dass die angeführten Gewichtsverluste wesentlich beeinflusst werden von dem mehr oder minder festen Einfüllen des Füllsels in die Därme. Nach Ansicht des Verf. entscheidet in dieser Angelegenheit zunächst der Preis, der Geschmack und die Gewohnheit und ist vom rein praktischen und thatsächlichen Standpunkte ein nicht ungehöriger Stärkemehlzusatz zur Wurst als keine Benachtheiligung des Publicums anzusehen. (? Ref.). (*Chemikerzeit. 15, 1787.*)

Fleisch. — C. Schmitt hat ebenfalls die Fleischpeptone von Kemmerich und von Kochs einer eingehenden Prüfung unterworfen und gelangt dabei zu ähnlichen Resultaten wie Stutzer (vgl. Archiv 223, 392). In Anbetracht der Zahlenresultate, namentlich hinsichtlich der fast genau gleichen Schwefelgehalte der beiden Peptone und des vollkommen analogen chemischen Verhaltens steht Verf. nicht an, der Meinung Salkowski's beizupflichten, dass beide Präparate, die sich chemisch gleich verhalten, in die Reihe der Eiweisspeptone gehören. Das Kemmerich'sche Präparat enthält eine etwas grössere Menge Gesammtstickstoff und weist einen entsprechend höheren Gehalt an Pepton auf. Als Ergebniss von physiologischen Versuchen giebt Verf. an, dass

1) Das Kemmerich'sche Pepton sich vor dem Kochs'schen durch besseren Geschmack auszeichnet und leichter in grösserer Menge vertragen wird.

2) Das Kemmerich'sche Pepton wird leichter und ausgiebiger resorbirt, als das Kochs'sche.

3) Es erscheint von dem Kemmerich'schen Peptone weniger in den Faeces wieder, als von dem Kochs'schen.

4) Bei ausreichender Ernährung bewirkt das Kemmerich'sche Präparat einen stärkeren Fleischansatz, als das Kochs'sche.

5) Besonders leicht und energisch ist die Resorption des Kemmerich-schen Peptons vom Mastdarm aus, wenn dasselbe durch Klysma eingeführt wird.

Namentlich der letztere Punkt ist von grosser Wichtigkeit, weil hiermit die Möglichkeit gegeben wird, Kranke, bei denen eine Einführung von Speise in den Magen unthunlich erscheint, von dem Hungertode zu retten. Da nun das Kemmerich'sche Pepton 10 Proc. billiger ist als das von Kochs, so kann Verf. nicht umhin, sein Urtheil dahin abzugeben, dass dem Kemmerich'schen Fleischpepton in allen Fällen der Vorzug vor dem Kochs'schen zu geben ist. (*Chemikerzeit. 85, 1670.*)

J. Koenig gelangt bezüglich der Beschaffenheit des Kochs'schen und des Kemmerich'schen Fleischpepton im Wesentlichen zu demselben Resultate wie Schmitt und Stutzer (s. oben). (*Archiv f. Hygiene 85, 486—499.*)

Dr. Ganser giebt zur Herstellung des sogenannten eisernen Bestandes für Truppen im Felde folgendes Verfahren an: Aus 3 Eiern, 55,5 Fleischpulver (Carne pura), 50,0 magerem Käse, 208,0 trocknem Brodpulver und 77,0 Speck werde ein Teig geknetet, welchem ein aus 128,0 Rinderschmalz und 128,0 Weizenmehl bereitetes Einbrenn zugesetzt werde. Das Ganze gut durchgeknetet, werde fest in Kästen von Pergamentpapier eingedrückt und 1½ Stunde lang bei grossem Feuer in einer Bratröhre streng gebacken. Das Gebäck bildet feste Kuchen von dunkelbrauner Farbe und einer dem Pumpernickel ähnlichen Consistenz. Die Kosten einer derartigen Tagesration stellen sich auf 0,816 ℳ. (*Archiv f. Hygiene 85, S. 500—520.*) *E. S.*

Vom Auslande.

Die Bildung der Salpetererde in den Tropen glauben Muntz und Marcano auf Zersetzung animalischer Substanzen zurückführen zu müssen. Es finden sich nämlich jene bis zu 30 Procent Salpeter enthaltenden Erden stets in unmittelbarer Nachbarschaft grosser Felsenhöhlen, welche Seevögeln und Fledermäusen als Aufenthalt dienen. Sowohl Excremente wie Cadaver dieser Thiere fallen der Verwesung anheim, unter deren Einfluss sich aus dem Kalkfels durch die Intervention mikroskopisch nachgewiesener Organismen jene salpeterhaltigen Schichten bilden, deren animalischer Ursprung durch den nie fehlenden Gehalt an Phosphaten noch bekräftigt wird. (*Ac. d. sc. 101, 65, 1885, p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tome XII. pag. 326.*)

Das Vorkommen von Carbonaten in lebenden Pflanzen haben Berthelot und André zum Gegenstande besonderer Studien gemacht, bei denen sich ergeben hat, dass dieses Vorkommen ein sehr häufiges ist. Nachdem durch Kochen der zerkleinerten frischen Pflanzentheile mit Wasser die freie Kohlensäure ausgetrieben, so wird Salzsäure zugesetzt, unter Durchleiten eines Luftstromes abermals gekocht und die Kohlensäure in der bei der Elementaranalyse gebräuchlichen Weise aufgefangen. Die vorhandenen Carbonate sind hauptsächlich in Wasser unlösliche und es scheint deren Menge mit der Witterung und Temperatur rasch zu wechseln. Wurzel, Blätter und Blüthenstände enthalten hauptsächlich freie Kohlensäure, während in den Stengeltheilen die Carbonate vorwiegen und zwar, wie es scheint, eigentlich als Bicarbonate vorhanden sind, deren Menge bis zu 0,33 Procent des Gewichts der Pflanze ansteigen kann. Die Schwankungen in dem Verhältniss zwischen der von der Pflanze aufgenommenen Kohlensäure und dem von ihr abgegebenen Sauerstoff könnten wohl dadurch ihre noch nicht gelungene Erklärung finden, dass in gewissen Lebensperioden die Bicarbonate Kohlensäure abgeben, in anderen die Carbonate solche aufnehmen. (*Ac. d. sc. 101, 24, 1885, p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tome XII. p. 223.*)

Krystallisirtes Zinkhydrat kann man sich nach Villo in einfacher Weise durch Einbringen von neutralem Zinkcarbonat in 5—10procent. Kalilauge verschaffen. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Bildung und leicht unter dem Mikroskop zu verfolgende rapide Vergrösserung von prismatischen Krystallen von der Formel ZnH^2O^2, welche sich nicht in Wasser, wohl aber und zwar ohne Aufbrausen in Säuren, sowie auch in überschüssiger Kalilauge lösen. Unter bestimmten Verhältnissen kann bei jener Darstellung auch die Entstehung krystallisirten Kaliumzinkats vorkommen. (*Ac. d. sc. 101, 375, 1885, p. Journ. de Pharm. et de Chim. Tome XII. pag. 322.*)

Die krystallisirten Hydrate von Magnesium und Cadmium hat de Schulten in der Weise erhalten, dass er dort Chlormagnesiumlösung, hier Jodcadmiumlösung mit sehr concentrirter Kalilauge kochte und dann langsam erkalten liess, wo sich dann die erst gebildeten und hierauf von der Kalilauge aufgenommenen Hydrate wieder in Krystallform ausschieden und durch Waschen von dem Kali befreit wurden. Beide Hydrate bilden regelmässige, sehr flache sechsseitige Säulen und enthalten auf 1 Aeq. Metalloxyd 1 Aeq. Wasser. Das spec. Gewicht des Magnesiumhydrats ist gleich 2,36, während dasjenige des Cadmiumhydrats 4,79 beträgt. (*Ac. d. sc. 101, 72, 1885, p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tom. XII. p. 320.*)

Dr. *G. V.*

Zersetzliche Chloralhydratmixtur. — Folgendes, in einer amerikanischen Apotheke angefertigtes Recept wurde G. F. H. Markoe zur Begutachtung vorgelegt.

R. Kal. bromat.
Chloral. hydrat. aa 11,25.
Tinct. opii et camphor.
Syr. zingiber. aa 45,0.
Mds.

Es stellte sich heraus, dass in der nach diesem Recept angefertigten Mixtur sich Chloralalkoholat gebildet und auf der Oberfläche der Flüssigkeit abgeschieden hatte. Diese gleiche Reaction fand statt bei allen Mischungen des Chloralhydrats mit alkoholischen Flüssigkeiten, besonders wenn Kalium- oder Natriumbromid zugegen war. Die Lehre aus dieser Beobachtung ergiebt sich von selbst, da das auf der Oberfläche schwimmende Chloralalkoholat leicht Anlass zu einer Vergiftung geben könnte.

Natriumhippurat, welches neuerdings häufig bei solchen Affectionen gebraucht wird, welche auf einem Ueberschuss und dadurch hervorgerufener Ablagerung von Harnsäure in den Geweben beruhen, pflegt nach Bon in folgender Gestalt verabreicht zu werden:

Rp.	Natrii hippurici	5
	Lithii carbonici	1
	Glycerini	15
	Aquae Cinnamomi	240,
	oder	
Rp.	Natrii hippurici	7
	Kalii chlorici	1,5
	Syrupi simplicis	25
	Aquae Menthae	180.

Hier wie dort werden täglich 4—6 Löffel voll gegeben. (*Journ. de méd. de Paris, p. Journ. de Pharm. et de Chim. Tome XII. pag. 279. 1885.*)

Zur Cadmiumbestimmung empfiehlt Carnot ein für diesen Zweck neues Verfahren. Die betreffende Flüssigkeit soll mit etwa ihrem gleichen Volumen einer kalt gesättigten Lösung von Chlorammonium versetzt, zum Kochen erhitzt und dann ein dieser Mischung gleiches Volumen einer kalt gesättigten Phosphorsalzlösung hinzugegeben werden, welche zuvor auf etwa 60° erwärmt wurde. In wenigen Minuten ist die Abscheidung des Cadmium in Form des Ammoniumdoppelphosphats vollendet und es löst sich der auf einem Filter gesammelte und gewaschene Niederschlag von jenem nach dem Trocknen bei 100° so leicht und vollständig ab, dass von einer Einäscherung des Filters Umgang genommen und die Arbeit mit dem hellen Rothglühen des Niederschlags abgeschlossen werden kann, wobei dann reines Cadmiumpyrophosphat zurückbleibt, von welchem 100 Theile 56,2819 Theilen Cadmium entsprechen. (*Ac. d. sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tome XII. pag. 318.*)

Ueber Glycogen. — Das von Claude Bernard zuerst in der Leber der Säugethiere nachgewiesene Glycogen ist nach und nach in den Thieren aller anderen Classen gleichfalls aufgefunden worden. Durch die Anwendung der mikrochemischen Methode ist es jetzt Errera geglückt, seine Anwesenheit auch im Pflanzenreich, und zwar zunächst in den Pilzen zu constatiren. Er schliesst allemal dann auf die Anwesenheit von Glycogen, wenn man in einer Zelle eine halbflüssige, weissliche, stark brechende, opalescirende Masse wahrnimmt, welche sich beim Zerdrücken des Präparates leicht im Wasser des Objectträgers löst, und mit Jod eine braunrothe, bei 60° verschwindende, beim Erkalten wieder erscheinende Färbung annimmt, da bis jetzt einerseits keine zweite Substanz genau gleichen Verhaltens bekannt ist und andererseits aus Champignons ein alle diese Charaktere zeigender Körper isolirt werden kann. Neuerdings wurden in kräftigen Culturen von Bierhefe gleichfalls Zellen mit ausgesprochener Glyocogenreaction gefunden, so dass hiernach Bierhefe im Stande zu sein scheint, durch eine Art synthetischer Arbeit aus Tartraten und Zuckerstoffen Glycogen zu erzeugen, welches wohl später

für vitale Bedürfnisse der Hefezellen wieder verbraucht wird. (*Ac. de sc. 101, 253, 1885, p. Journ. de Pharm. et de Chim. Tom. XII. p. 280, 1885.*)

Die Bestimmung der Oxalsäure in Pflanzen bewerkstelligen Berthelot und André in der Weise, dass die betreffenden Pflanzentheile in frischem Zustande zerquetscht und dann, wenn nur lösliche Oxalate bestimmt werden sollen, mit Wasser, im gegentheiligen Falle mit etwa fünfprocentiger Salzsäure eine Stunde lang auf 100° erwärmt, und nach 24stündigem Stehen ausgepresst werden. Die nach dem Aufkochen filtrirte Flüssigkeit wird mit überschüssigem Ammoniak und dann mit einem Borsäureüberschuss versetzt, wodurch nur Calciumoxalat ausfällt, während die Tartrate, Citrate u. s. w. in Folge Bildung von Doppelsalzen gelöst bleiben, eventuell wieder gelöst werden. Ein jetzt erfolgender Zusatz überschüssiger Essigsäure bringt Carbonate und verschiedene andere Salze in Lösung, beigegebenes Calciumacetat führt alle Oxalsäure in ihr Kalksalz über, welches man durch wiederholtes Aufnehmen in Salzsäure und Fällen mit Ammon weiterhin reinigt und schliesslich aus seinem Gewicht die vorhanden gewesene Oxalsäure berechnet. (*Ac. d. scienc. 101, p. 354, 1885, p. Journ de Pharm. et de Chim., Tom. XII. pag. 275, 1885.*)

Kupfercobaltlegirungen zeigen bei einem Cobaltgehalt bis zu sechs Procent noch die rothe Farbe des Kupfers, während nach Guillemin die entsprechenden Nickellegirungen weiss gefärbt erscheinen. Hergestellt werden die ersteren durch directes Zusammenschmelzen im Tiegel unter einer Decke aus Borsäure und Holzkohle. In hohem Grade politurfähig, zeichnen sie sich ausserdem durch vorzügliche Bearbeitbarkeit, Zähigkeit und Festigkeit aus, vereinigen also in sich die werthvollen Eigenschaften von Kupfer und Eisen, da sie sich nicht an feuchter Luft oxydiren, hämmerbar, zähe und zum Drahtzug geeignet sind. (*Ac. d. scienc. 101, 433, 1885, p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tom. XII, p. 275.*)

Ein einfacher Trockenapparat ist nach Yvon's Angabe von Wiesnegg construirt worden und dient dazu, die immerhin etwas umständliche Benutzung des Thermostats mit Ofen dann zu umgehen, wenn es sich nur um rasche Austrocknung von Niederschlägen auf einem Filter handelt. Das Ganze ist eine rechteckige, etwa 0,5 cm dicke blanke Kupferplatte, welche an einer Seite mit einer napfförmigen, zur Aufnahme von Kupferfeile und der Thermometerkugel bestimmten Vertiefung versehen ist. Man erwärmt durch eine Flamme von unten die Platte auf die gewünschte Temperatur, trocknet bei derselben das leere Filter, bringt nachher dasselbe mit dem ausgewaschenen Niederschlag auseinandergebreitet wieder auf die Platte und erreicht dann selbst bei Harnsäure und Eiweiss in wenigen Minuten die Austrocknung, deren Vollendung sich schon durch das Abspringen des Papiers bemerklich macht, während das fleckenlose Aussehen der Kupferplatte an der betreffenden Stelle gleichzeitig als Beweis dafür dienen kann, dass genügend ausgewaschen wurde. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tom. XII, pag. 301.*)

Prüfung fetter Oele auf fremde Zusätze mit Hilfe von Silbernitrat ist seit einem Vierteljahrhundert wiederholt und von verschiedenen Seiten empfohlen worden. Bizio hat diese Methode nachgeprüft und gefunden, dass sich dieselbe keineswegs zum zuverlässigen Nachweis von Cruciferenölen in Olivenöl oder von ähnlichen Beimischungen des letzteren eignet. Die Fähigkeit, eine Lösung von Silbernitrat in Aetherweingeist zu reduciren, ist nämlich einer Reihe von Oelen eigen, ja sie kann sogar unter Umständen dem reinsten Olivenöl selbst zukommen, weswegen dieses Verfahren entschieden zu widerrathen ist. (*Ann. Chim. med. farm. 1885. Agosto, p. 84.*)

Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche. Von Dr. med. Josef Moeller, Privatdocent an der Wiener Universität. Mit 308 in den Text gedruckten Original-Holzschnitten. Berlin, Verlag von Julius Springer 1886. 394 Seiten. Preis M. 16. — Dieses Buch soll eine methodische Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung jener Stoffe, die auf mikroskopischem Wege auf ihre Reinheit geprüft werden können, bieten und ist als solche eine Ergänzung zu allen Werken über Nahrungs- und Genussmittel, die ihre Aufgabe vom chemischen Gesichtspunkte aus zu lösen trachten. Ist es doch in vielen Fällen Zeitverschwendung, die schliesslich doch zu keinem sichern Resultat führt, manche Verfälschung durch complicirte Aschenanalysen u. s. w. nachweisen zu wollen, wo eine planvoll vorgenommene mikroskopische Untersuchung in wenig Stunden zum Ziel führt. Leider ist es aber Thatsache, dass diejenigen, denen die Ausführung derartiger Untersuchungen obliegt, in fast allen Fällen wohl die Kenntnisse und praktische Fertigkeit für chemische Arbeiten besitzen, aber in sehr vielen Fällen der nöthigen Geschicklichkeit in Handhabung des Mikroskops und der botanischen Kenntnisse ermangeln, um der andern Seite derartiger Untersuchungen gerecht zu werden. Diesem Mangel will das Werk abhelfen. Der Verfasser geht deshalb durchaus systematisch zu Werke, indem er die in Frage kommenden Naturkörper zuerst im natürlichen Zustande charakterisirt, sie dann in ihre einzelnen Theile zerlegt und auf das Charakteristische der einzelnen Theile, worauf also vorkommenden Falls besonders zu achten sein würde, hinweist. Es muss besonders hervorgehoben werden, dass der Verfasser sich nicht mit den üblichen Radial- und Längsschnitten begnügt, sondern in allen Fällen besondern Werth auf die genauste Dartellung der Flächenansicht der einzelnen Zellschichten legt, sind es doch zumeist diese, die bei solchen Untersuchungen am häufigsten beobachtet werden. Dass diese Untersuchungen mit der grössten Accuratesse und Umsicht ausgeführt und dargestellt sind, dafür bürgt der Name des Verfassers. Er hat Alles selbst untersucht und deshalb in sehr vielen Fällen Gelegenheit gefunden, die Angaben seiner Vorgänger zu verbessern und zu vervollständigen. Oft genug kommt es bei der Nachweisung mancher Verunreinigung und Verfälschung auf haarscharfe Unterschiede an und es war nothwendig, dass der Verfasser seinem Werk eine grosse Anzahl selbstgezeichneter und vortrefflich ausgeführter Illustrationen beigab. Ich möchte bei dieser Gelegenheit auf einen eigenthümlichen Gebrauch aufmerksam machen, der weit verbreitet ist: Auf dem Titelblatt werden 308 Abbildungen genannt, beim Durchmustern finden wir, dass davon wenigstens 40—50 Wiederholungen anderer sind, dass also in Wahrheit nur 250—60 verschiedene Abbildungen da sind. Es ist ja gewiss sehr bequem für den Leser, eine Abbildung, die öfter herangezogen wird, jedesmal auf der betreffenden Seite zu haben und dadurch das Zurückblättern zu ersparen, aber eine solche Angabe sieht aus, als ob das Buch den Schein erwecken wollte, mehr zu bieten, als es in Wahrheit der Fall ist, und das hat es wahrlich nicht nöthig. Der Preis wäre auch Jedem als ein nicht zu theurer erschienen, wenn nur 260 Abbildungen auf dem Titel gestanden hätten und der Leser hätte sich dann über die Aufmerksamkeit der Verlagshandlung gefreut, die die Lektüre des Buches so bequem macht.

Zuerst giebt der Verfasser eine Einleitung über die Präparation, die anzuwendenden Reagentien, das Messen und Zeichnen der Präparate, dann

werden Thee, Maté, Coca, Taback, die hierhergehörigen Blüthen und Blüthentheile besprochen. Darauf folgen die Früchte und Samen, von denen naturgemäss die Cerealien und die Stärke den grössten Raum beanspruchen, ferner die als Gewürze dienenden Früchte und Samen, von denen der Pfeffer besonders eingehend abgehandelt wird, dem sich von den folgenden der Caffé an die Seite stellt. Wir wollen aus diesem Abschnitt besonders die Untersuchung einer Anzahl fremder Leguminosensamen, die sonst schwer zu erhalten sind, als auch dem Pharmacognosten besonders interessant hervorheben, wie denn die genauere Kenntniss der anatomischen Struktur der in Frage kommenden Naturkörper auch sonst vielfach bereichert wird. Den Schluss macht die Besprechung der Rinden und Rhizome. Am Ende eines jeden Abschnitts folgt eine Uebersicht der mikroskopischen Kennzeichen des betreffenden Körpers und ihrer Verfälschungen, die für die sofortige Orientirung bei einer Untersuchung besonders nützlich sein dürften. *Hartwich.*

Die **Gaea,** Zeitschrift für Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse etc. etc., herausgegeben von Dr. Herm. Klein bringt in dem 9., 10. und 11. Hefte wie bisher eine Reihe interessanter Abhandlungen und Auszüge, das Gebiet der Astronomie, Physik und Geographie betreffend. Die Zeitschrift ist wiederholt anerkennend besprochen und empfohlen, dass diesmal eine Hinweisung auf den Inhalt genügen dürfte. Im 9. und 11. Hefte liefert Herm. Schulz Beiträge zur Sonnenphysik, Dr. H. Klein berichtet über die unterirdischen Detonationen auf der Insel Cayman-Boas im karaibischen Meere, Dr. Weber über die Erschliessung der Meere und A. Woikof über die Flüsse und Landseen als Produkte des Klimas (der Zeitschrift für Erdkunde entnommen). Im 10. Hefte finden wir eine Abhandlung über den Einfluss der englischen Weltherrschaft auf die Verbreitung wichtiger Kulturgewächse. Professor Weber berichtet über den Stand der Kugelblitzfrage, Fr. Jordan über die Gesetzmässigkeit bei den Verbindungen der Gase und Dr. Thomassen über den Instinkt der Thiere. Heft 11 beginnt mit einer Abhandlung von Dr. Schrader über die Cholera, ihre Ausbreitung und Bekämpfung. H. Rink in Christiana giebt eine Uebersicht der Resultate, betreffend die 1876—84 in Grönland stattgehabten dänischen Untersuchungsreisen. Unter der Rubrik „naturwissenschaftliche Beobachtungen etc.“ finden wichtigere Arbeiten und Entdeckungen stets ausreichende Erwähnung.

Jena. *Bertram.*

Hand-Atlas sämmtlicher medicinisch-pharmaceutischer Gewächse oder naturgetreue Abbildungen nebst Beschreibungen in botanischer, pharmacognostischer und pharmacologischer Hinsicht zu sämmtlichen neuen Hand- und Lehrbüchern der Pharmacognosie und Arzneimittellehre etc. zum Gebrauche für Studirende, Apotheker, Aerzte und Droguisten von Dr. Willibald Artus. 7. Aufl., nach dem Tode des Verfassers gänzlich umgearbeitet von Dr. Gustav von Hayek. Jena, Friedr. Mauke's Verlag. — Von diesem auf 54 Lieferungen berechneten Werke sind die 2., 3. und 4. ausgegeben. Sie behandeln 3 Caesalpinien — Tamarindus Indica L., Cassia lenitiva Bisch. und Copaifera officin. L. — und 9 Papilionac. — Myroxylon toluifer. Spr., Ononis spinos. L., Trigonella Fönum graec. L., Melilotus officinal. Desv., Indigofera anil, L. und tinctoria L., Glycyrrhiza glabra L., Astragalus gummifer. Labill., Physostigma venenosum Balf. und Pterocarpus marsupium Roxb. —

Verfasser giebt im begleitenden Texte zunächst eine Charakteristik der Familie, berichtet über Vorkommen, Bestandtheile und Eintheilung derselben in Gruppen (nach Bartling), bespricht dann den Gattungs-Charakter und lässt darauf eine genaue Beschreibung der betreffenden Species folgen. Wie

bereits bei Besprechung der ersten Lieferung im Octoberhefte hervorgehoben, wird dem officinellen Theile, der Drogue, eine besondere Beachtung zu Theil, ihre hauptsächlichen Eigenschaften, Bestandtheile, ihre Wirkung und Anwendung finden überall Erwähnung. Auch bezüglich der Abbildungen dürfen wir uns lobend aussprechen.

Jena. *Bertram.*

Das Licht und die Lichtbildkunst in ihrer Anwendung auf anatomische, physiologische, anthropologische und ärztliche Untersuchungen. Mit 172 Textabbildungen und 2 photographischen Tafeln. Von Sigm. Th. Stein, Doctor der Philosophie und Medicin, Kgl. Württ. Hofrath. Zweite vermehrte Auflage. Halle a. S., Verlag von Wilhelm Knapp. 1885. — Vorliegendes Buch bildet das dritte Heft des grossen Stein'schen Gesammtwerkes: „Das Licht im Dienste wissenschaftlicher Forschung", dessen zweites, speciell dem Mikroskope und der mikroskopischen Technik gewidmetes Heft schon früher an diesem Orte (Archiv 222, 631) besprochen worden ist.

Wie bereits aus dem Titel hervorgeht, ist dieser Theil des Werkes in ganz hervorragendem Grade für den Arzt bestimmt. Dennoch findet sich ein Kapitel, welches auch für den Pharmaceuten resp. Chemiker ein hohes Interesse hat, nämlich das der „Medicinisch-forensischen Photographie". Abgesehen von der allgemein üblichen photographischen Aufnahme von Verbrecherphysiognomien und von den photographischen Abbildungen aufgefundener Leichen und der an denselben sich zeigenden Verletzungen, welche zur Feststellung eines Thatbestandes nicht unwesentlich beitragen, kann die Mikrophotographie in bestimmten Fällen vorzügliche Dienste leisten, z. B. zur Entscheidung der Frage, ob gewisse Flecken an dem Linnenzeug eines Angeschuldigten oder an Werkzeugen, Möbeln etc. von Blut oder Farbe herrühren, ob sie von Menschen- oder Thierblut stammen, ob einzelne Härchen, welche an den Kleidungsstücken eines verdächtigen Individuums gefunden worden, Menschen- oder Thierhaare sind.

In solchen Fällen gestattet die Mikrophotographie, dem Richter und dem Geschworenen den mikroskopischen Befund in naturgetreuem, objectiven Bilde in die Hand zu geben, welches die Unterschiede anschaulich klarlegt, wie die vom Verf. gegebenen Abbildungen zeigen.

Nicht unerwähnt möge die ganz vorzügliche Ausstattung bleiben, welche seitens der Verlagshandlung dem Werke zu Theil geworden ist.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Revue der Fortschritte der Naturwissenschaften. Herausgegeben unter Mitwirkung hervorragender Fachgelehrten von Dr. Hermann J. Klein. Köln und Leipzig. Verlag von Eduard Heinrich Mayer. 1885. — Der dreizehnte Band dieser trefflichen Revue hat mit dem vorliegenden 6. Hefte, welches der Botanik gewidmet ist, seinen Abschluss erreicht und auf nahezu 900 Seiten folgende Wissensgebiete behandelt: Astronomie, Meteorologie, Physik, Urgeschichte, Chemie und Botanik. Vom 14. Bande ist auch bereits das erste Heft, welches die Fortschritte auf dem Gebiete der Geologie bringt, erschienen.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 2. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Ueber den „Bitterstoff“, das Icterogen und Lupinotoxin der Lupinen.

Ein Wort zur Klärung gelegentlich der Entbitterungsfrage

von Georg Baumert in Halle.

No. 22 des pharmaceutischen Handelsblattes (Supplement der pharmaceutischen Zeitung. Berlin und Bunzlau. 28. October 1885) brachte einen Artikel „Die Entbitterung der Lupine“, welcher nicht verfehlt hat in den Kreisen von Interessenten, die in diesem Falle nicht allein Apotheker und Chemiker, sondern auch Landwirthe sind, ein gewisses Aufsehen zu erregen.

Der Artikel selbst ist eine recht seltsame litterarische Leistung, reichlich ausgestattet mit sachlichen Fehlern schlimmer Art und in der Form geradezu komisch auf den Leser wirkend. Man erinnere sich nur des Schlusspassus mit dem „alten Liedchen: Nur immer langsam voran“, den Beziehungen der Lupinenentbitterung zur Auswanderungsfrage, Socialdemokratie etc. Gleichzeitig wird der Entdecker des Zuckers in den Rüben (bekanntlich Marggraf in Berlin, 1747) mit dem etwa 100 Jahre früher lebenden Entdecker des Phosphors im Urin, Brand in Hamburg, (1669) verwechselt. Geradezu unentwirrbar aber ist die Confusion, welche der in Rede stehende Artikel hinsichtlich der mit „Bitterstoff“, Icterogen, Lupinotoxin, Lupinin etc. bezeichneten Lupinenbestandtheile angerichtet hat, und auf diesen Punkt bezieht sich vornehmlich mein Wort zur Klärung, welches einem, aus pharmaceutischen Kreisen an mich gerichteten, Wunsche seine directe Veranlassung verdankt.

Unter den „bitteren Stoffen“ unterscheidet man gegenwärtig — wie wohl allgemein bekannt sein dürfte — zwei grosse, grundverschiedene Klassen organischer Verbindungen, nämlich Bitterstoffe und Alkaloïde; erstere sind stickstofffrei, neutral oder

schwach sauer, letztere dagegen stickstoffhaltig und von basischem Charakter.

Ein Bitterstoff in dem eben angedeuteten Sinne ist meines Wissens in den Lupinen noch nicht nachgewiesen; die sehr genau untersuchten, einheimischen gelben (Lup. luteus) und blauen (Lup. angustifolius) Lupinen, von denen hier nur die Rede sein kann, enthalten bestimmt keinen Bitterstoff. Auch das Lupinotoxin (resp. Icterogen) ist, wie wir sehen werden, nichts weniger als ein „starker Bitterstoff", wofür es in dem erwähnten Artikel ausgegeben wird.

Was dem Lupinensamen seinen intensiv bitteren Geschmack verleiht, sind also keine Bitterstoffe, sondern es sind Alkaloïde. Diesen mögen zunächst einige Zeilen gewidmet sein.

a. Lupinen-Alkaloïde.

Alle mir bekannten Lupinensorten — (Lup. luteus, angustifolius, angustifolius var. albus (Ostpreussen), albus (Italien), polyphyllus und Cruikshanski) — enthalten Alkaloïde und, soweit ich dies vorläufig mit kleinen Quantitäten festzustellen vermochte, alle verschiedene Alkaloïde.[1]

Der bittere Bestandtheil der gelben Lupine (Lup. luteus) wurde schon vor fast zwanzig Jahren von A. Beyer[2] als den Alkaloïden zugehörig erkannt. Bald fand derselbe auch die Angaben Siewert's, der sich mit demselben Gegenstande beschäftigte, bestätigt, dass ein Gemisch mehrerer Basen vorlag. Siewert[3] unterschied einen festen, krystallisirbaren und einen flüssigen, nicht krystallisirbaren Theil, ersterer gebildet durch die Base $C^{20}H^{21}NO^{2}$, letzterer ein Gemenge der beiden flüssigen Basen $C^{14}H^{15}NO^{2}$ und $C^{16}H^{17}NO^{2}$, denen möglicher Weise noch kleine Mengen Coniin und Methylconiin beigemischt sein könnten.

Die auf das flüssige Basengemisch bezügliche Angabe bestätigte, obwohl sie sich später als völlig unzutreffend erwies, Hugo C. E.

1) Ernst Täuber hat 12 verschiedene Arten und Varietäten von Lupinen quantitativ auf ihren Alkaloïdgehalt untersucht. Landwirth. Versuchs-Stationen XXIX, 451. — Vergl. hierzu meinen Artikel: Zur quantitativen Bestimmung des Alkaloïdgehaltes der Lupinen, Chemiker-Zeitung 1884, No. 9 und No. 12.

2) Landw. Versuchs-Stationen 1867, p. 168.

3) Ebenda Bd. XII, p. 306.



Schulz[1]; dem krystallisirbaren Alkaloïde aber gab er, abweichend von Siewert, die Formel $C^{10}H^{21}NO^2$.

Weiterhin beobachtete G. Liebscher[2] gelegentlich seiner, in Gemeinschaft mit Kobert ausgeführten Untersuchungen über die Beziehungen der Lupinenalkaloïde zur Lupinose, ein zweites, mit dem Siewert'schen nicht identisches, krystallisirbares Alkaloïd im sogenannten „flüssigen Basengemisch.“

Schliesslich habe ich selbst die Alkaloïde aus Lup. luteus bearbeitet und gefunden, dass dem längst bekannten krystallisirbaren Lupinenalkaloïde[3] — von mir Lupinin genannt — die Zusammensetzung $C^{21}H^{40}N^2O^2$ zukommt, während das sogenannte „flüssige Basengemisch“[4] nur aus einem Alkaloïd — Lupinidin[5] — besteht, welches flüssig ist, die Zusammensetzung $C^8H^{15}N$ besitzt und wahrscheinlich ein krystallisirbares Hydrat $C^8H^{15}N + H^2O$ oder $C^8H^{17}NO$ bildet. Letzteres würde dann dem von Liebscher entdeckten, zweiten krystallisirbaren Lupinenalkaloïde entsprechen.

Was die physiologischen Wirkungen der beiden Alkaloïde aus Lup. luteus — Lupinin und Lupinidin — anbetrifft, so stellten schon 1880 Kobert und Liebscher[2] durch umfängliche Untersuchungen im hiesigen kgl. landwirthschaftlichen Institute zweifellos fest, dass diese Alkaloïde nun und nimmermehr im Stande sind, die charakteristischen Symptome der Lupinose hervorzurufen, dass sie mit der eben genannten Krankheit absolut nichts zu thun haben.

„Die Wirkung des krystallisirbaren und des flüssigen Antheiles der Lupinenalkaloïde, sowie des Gemisches derselben auf den thierischen Organismus ist quantitativ verschieden und zwar wirkt ein Theil flüssiger Alkaloïde so intensiv wie zehn Theile des krystallisirbaren; im Alkaloïdgemische addiren sich die Wirkungen der Einzelbestandtheile einfach, ohne veränderte Wirkungsintensität zu zeigen.“

„Qualitativ ist die Wirkung der Lupinenalkaloïde die gleiche; sie wirken lähmend auf gewisse Nervencentra und erzeugen dadurch:

---

1) Landw. Jahrbücher 1879, p. 37.
2) Ber. d. landw. Institutes der Univ. Halle. Heft II.
3) Landw. Versuchs-Stationen XXVII, p. 15—64.
4) Ebenda XXX, p. 295—330 und XXXI, p. 139—153.
5) Liebig's Annalen 225, p. 365—84, und 227, p. 207—220.

a) Lähmung der Extremitäten, b) Sinken des Blutdruckes, c) Verlangsamung des Pulses, d) Pupillenerweiterung, die im Tode oft in eine Verengung übergeht, e) Aufhören der Respiration, die in allen Vergiftungsfällen mit tödtlichem Ausgange die Todesursache ist.“

„Die Alkaloïde können in keinem Falle irgend eine Veränderung innerer Organe oder Gelbsucht hervorrufen.“

In diese Sätze wurden 1880 die Resultate der physiologischen Prüfung der Alkaloïde aus Lup. luteus von Kobert und Liebscher[1] zusammengefasst. Nach meinen, aus späterer Zeit datirenden chemischen Untersuchungen (s. oben) würden nunmehr die Kobert-Liebscher'schen physiologischen Resultate dahin zu präcisiren sein, dass statt „krystallisirbares Alkaloïd“ Lupinin ($C^{21}H^{40}N^2O^2$) und statt „flüssiger Antheil“ Lupinidin ($C^8H^{15}N$) gesagt wird.

Dabei zeigt sich nun, worauf ich wohl noch nirgends aufmerksam gemacht habe, etwas Auffälliges. Das „flüssige Alkaloïd“ (Lupinidin) wirkt nach obigen Angaben sehr intensiv, „so intensiv wie zehn Theile des krystallisirbaren“ (Lupinin). Im Gegensatz hierzu theilte mir Herr Dr. Kobert aus Strassburg als Ergebniss der physiologischen Prüfung des von mir rein dargestellten — als saures Sulfat eingesandten — Lupinidin's Folgendes mit:[2]

„Das Lupinidin wirkt gerade so wie das amerikanische Pfeilgift. Während das Alkaloïd desselben, das Curarin, diese Wirkung aber schon in Dosen von $^1/_{100}$ bis $^1/_{50}$ mg hervorbringt, bringt das Lupinidin sie erst in viel grösserer Dosis (und nur am Frosch!) hervor. Die Aehnlichkeit mit dem Curare geht aber noch weiter. Beide Alkaloïde (Curarin und Lupinidin) heben nämlich in grosser Dose die Erregkarkeit des die Herzthätigkeit verlangsamenden nervus vagus auf, so dass das die Herzthätigkeit durch Vagus-Reizung aufhebende Fliegenpilzalkaloïd, das Muscarin, nach der Vergiftung mit Lupinidin oder Curarin wirkungslos bleibt. Hat man umgekehrt an einem Frosch durch Muscarin ($^1/_{100}$ mg) Herzstillstand herbeigeführt, so wird dieser durch eine nachherige Application von Lupinidin rasch wieder aufgehoben.

„Die durch Dosen von 5 bis 10 mg Lupinidin vergifteten Frösche erholen sich nach spätestens 12—16 Stunden wieder und sind von da ab wieder ganz normal.“

---

1) Ber. des landw. Inst. der Univ. Halle. Heft II. pag. 112.
2) Vergl. Liebig's Annalen, 227. p. 220.



„An Warmblütern wirkt das Lupinidin sehr schwach oder gar nicht. Selbst 10 mg auf einmal in das Blut eines kleinen Kaninchen injicirt, brachten weder am Puls noch am Blutdruck noch im Allgemeinbefinden des Thieres irgend welche Veränderung hervor. Unter die Haut gespritzt, war selbst die doppelte Dosis wirkungslos. Zehnmal grössere Quantitäten wirken allerdings unter Blutdruckerniedrigung giftig, doch haben Versuche mit derartig grossen Dosen keinen Werth."

„Ob das Lupinidin jemals eine medicinische Bedeutung erlangen wird, fragt sich sehr. Höchstens könnte es, wie die anderen Alkaloïde der deutschen und italienischen Lupine, versuchsweise als Bittermittel in Anwendung kommen."

Während also bei den früheren Kobert-Liebscher'schen Untersuchungen das „flüssige Alkaloïd", also rohe Lupinidin, sehr intensiv wirksam sich zeigte, wirkte das reine Lupinidin nach Kobert's obiger, aus vorigem Jahre stammenden Mittheilung, sehr wenig oder gar nicht. Im rohen Lupinidin habe ich trotz sorgfältigster Durchsuchung[1] nur Lupinin gefunden; dieses aber kann dem rohen Lupinidin unmöglich seine intensive Wirkung verleihen, da es zehnmal schwächer wirkt als Lupinidin (siehe oben). Man könnte unter diesen Umständen glauben, dass das rohe Lupinidin noch ein unbekanntes starkes Gift in minimalen Mengen enthält, welches bei der Reindarstellung des Lupinidins verschwindet.

Obige Mittheilung Kobert's zeigt gleichzeitig, dass man sich hinsichtlich des therapeutischen Werthes der bis jetzt bekannten Lupinenalkaloïde keinerlei Illusionen hingeben darf, die dadurch erweckt worden waren, dass die Alkaloïde der (italienischen) Lupine (Lup. albus) nach Gemma geeignet seien, das Chinin bei gewissen Krankheiten (z. B. Malaria) zu ersetzen.

Ueber die eben erwähnte italienische Lupine, bezüglich über deren alkaloïdischen Bestandtheil, hat 1881 G. Campani[2] eine Arbeit publicirt, auf die ich nur verweise, da Kobert und Raimondi denselben Gegenstand im pharmacologischen Institute zu Strassburg bearbeitet haben und wir also ausführlicheren Mittheilungen hierüber entgegensehen dürfen. Bemerkt sei nur, dass Kobert kürzlich in

1) Untersuchungen über den flüssigen Theil der Alkaloïde von Lup. luteus, Landw. Versuchs-Stationen XXX, 295—330 und XXXI, 139—153.

2) Sul principio venefico dei Semi di Lupino comune (Lupinus albus Lin.). Ricerche preliminari. Firenze 1881.



seiner Entgegnung[1] auf den öfter erwähnten Entbitterungs-Artikel von der italienischen Lupine sagte, dieselbe enthalte ein Alkaloïd, welches in unseren deutschen Sorten nicht enthalten zu sein scheint, dessen Wirkung jedoch sich der Wirkung der Liebscher-Baumert'schen Alkaloïde (also derjenigen aus Lup. luteus) eng anschliesse.

Seit Kurzem sind wir auch über den alkaloïdischen Bestandtheil unserer einheimischen blauen Lupine (Lup. angustifolius) unterrichtet durch eine Arbeit, welche von M. Hagen[2] im hiesigen kgl. landwirthschaftlichen Institute ausgeführt ist. Als Resultat ergab sich, dass der Samen von Lup. angustifolius nur ein einziges, und zwar flüssiges Alkaloïd $C^{15}H^{25}N^{2}O$ enthält, welches als eine einsäurige, tertiäre Aminbase charakterisirt wurde und den Namen Lupanin erhielt.

Die chemischen Eigenschaften aller genannten Alkaloïde anlangend, verweise ich auf die citirte Litteratur, unterlasse jedoch nicht, auch an dieser Stelle besonders hervorzuheben, dass die von Siewert (l. c.) herrührende Ansicht,[3] die Alkaloïde von Lup. luteus seien Abkömmlinge der Schierlingsalkaloïde, sich nicht bestätigt hat und wir die Lupinenbasen vorläufig wenigstens als eine selbstständige Gruppe von Alkaloïden ansehen müssen.

Icterogen.

Wie schon erwähnt, hatten die Kobert-Liebscher'schen Untersuchungen über die Ursachen der Lupinose bezüglich der Alkaloïde ein entschieden negatives Resultat ergaben, der Art, dass die Alkaloïde an der Lupinose durchaus unbetheiligt sind. Dies geht übrigens schon daraus hervor, dass unter Umständen die Lupinen eines Feldes und einer Ernte zum Theil Lupinose verursacht haben, zum Theil nicht. Niemand aber wird behaupten wollen, dass dieses verschiedene Verhalten ein und derselben Lupinenernte in der Verschiedenheit ihrer Alkaloïde in qualitativer oder quantitativer Hinsicht begründet gewesen sei. Im Gegentheil „die Art des Auf-

1) No. 88 der Pharmaceutischen Zeitung. Berlin und Bunzlau. (4. November d. J.)

2) Inaugural-Dissertation. Halle 1885. — Vergl. auch Liebig's Annalen 230. p. 367 und die Ber. des landwirth. Institutes der Univ. Halle. Heft VI.

3) Wir begegnen derselben noch in der neuesten Auflagen von Otto's Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. 1884. Seite 109.

tretens der Lupinenkrankheit lässt vermuthen, dass der schädliche Stoff nicht ein regelmässiger Bestandtheil der Lupinenpflanze und ihrer einzelnen Theile ist, sondern nur unter gewissen Umständen sich bildet.“[1]

Natürlich richteten Kobert und Liebscher ihre weiteren Versuche dahin, diesen fraglichen giftigen d. h. Lupinose erregenden Bestandtheil der Lupinen chemisch und physiologisch näher zu charakterisiren, konnten aber nichts weiter feststellen, als dass derselbe kein Organismus (Pilz), sondern ein chemischer Körper sei, der sehr leicht veränderlich ist, dadurch unschädlich wird und der Untersuchung sich entzieht. Von practischer Bedeutung ist, dass der fragliche Stoff durch Dämpfen seine Schädlichkeit verliert und wie J. Kühn[2] zuerst nachwies, den Lupinen schon durch reines Wasser entzogen wird. Daraus erklärt sich, dass Lupinen, welche lange auf dem Felde gelegen hatten und beregnet waren, trotz ihres sonstigen schlechten Erhaltungszustandes niemals Lupinose veranlasst haben. Der Regen hatte das etwa vorhandene Gift ausgelaugt.

Als Icterogen nun hat J. Kühn jenen fraglichen, chemisch zur Zeit noch völlig undefinirbaren, die Lupinenkrankheit erregenden Stoff bezeichnet, weil die Lupinose sich als eine Art Gelbsucht charakterisirt.

Lupinotoxin.

Lupinotoxin ist nur ein anderer Name für denselben fragwürdigen Lupinenbestandtheil, welchen J. Kühn als Icterogen bezeichnet hat und rührt von C. Arnold und Schneidemühl[3] her, welche vor etwa zwei Jahren das Lupinosegift in der Thierarzneischule zu Hannover isolirt zu haben glaubten. Ueber die Darstellung heisst es:[4]

Die fein gemahlenen Lupinen werden mit 2 Proc. wasserfreie Soda enthaltenden Wasser bei einer Temperatur von 50°—60° C. 36 – 48 Stunden ausgelaugt, die Flüssigkeit abgepresst, mit Essigsäure angesäuert, gelinde erwärmt und nach dem Erkalten

---

1) J. Kühn, Berichte des landwirthschaftlichen Institutes der Universität Halle. Heft II. p. 115.

2) Die Behauptung, dass Roloff zuerst die Wasserlöslichkeit des Lupinosegiftes constatirt habe, ist eine irrthümliche.

3) Repertorium der analyt. Chemie. 3. 180—181.

4) Chem. Central-Blatt 1883. p. 542.

noch so lange mit Wasser und Essigsäure versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, den man abfiltrirt. Das Filtrat fällt man mit Bleiessig, giesst die Flüssigkeit nach 24stündigem Absetzenlassen des Niederschlages ab und behandelt sie nochmals mit Bleiacetat, dann mit Ammon im Ueberschuss. Der dadurch entstehende Niederschlag wird gewaschen, noch feucht in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Schwefelblei filtrirt man ab, concentrirt das Filtrat bei 50°—60° auf Syrupconsistenz und vermischt es dann mit der 10 bis 15fachen Menge 98procentigen Alkohols. Nach 24 Stunden wird der das chemisch reine Gift repräsentirende Niederschlag abfiltrirt. Dass das Resultat dieser Isolirungsmethode wirklich das chemisch-reine Lupinosegift ist, scheint mir sehr zweifelhaft; günstigen Falles kann der letzte Alkoholniederschlag den Lupinose erregenden Stoff enthalten. Bei der physiologischen Prüfung des Arnold'schen Präparates vermisste Schneidemühl, wie er noch in diesen Tagen im naturwissenschaftlichen Verein für Sachsen und Thüringen hier sagte, die „sichtbare Gelbsucht", also ein Symptom, welches seither für die Lupinose als charakteristisch angesehen wurde.

Dieser Umstand gab Veranlassung, das Lupinosegift — Kühn's Icterogen — in der Form des Arnold'schen Präparates Lupinotoxin zu benennen. Der wirksame Bestandtheil desselben ist so leicht veränderlich, dass Kobert[1] an den ihm von Hannover nach Strassburg geschickten Lupinotoxinproben überhaupt keine Wirkung mehr zu constatiren vermochte. Wenn nun in jenem Artikel über die Entbitterung der Lupine der ungenannte Herr Verfasser von dem Lupinotoxin als einem „starken Bitterstoffe" spricht, so entbehrt diese Behauptung jeglicher thatsächlichen Grundlage. Weiterhin erfahren wir sogar aus der eben genannten Quelle, dass der in der Lupine zu 3 Proc. (!) vorhandene „starke Bitterstoff (Icterogen, Lupinotoxin) wie alle stark bitteren Stoffe, z. B. Chinin, Leberanschwellungen und Gallenstörungen bewirkt, die schliesslich die Lupinosis herbeiführen." (!) Dieser Satz beweist wohl zur Genüge, welche Vorstellung der Ungenannte von Bitterstoffen und Alkaloïden besitzt; die geschätztesten und erprobtesten Arzeneimittel, wie das Chinin, werden hier beschuldigt, Lupinosis herbeizuführen.

1) Vergl. seine Erwiderung in No. 88 der Pharmaceutischen Zeitung.

Im Anschluss hieran dürfte vielleicht eine kurze Notiz über die

Ursache der Lupinose

erwünscht sein. Oben ist bereits gesagt, dass die Lupinenalkaloïde mit der als Lupinose bezeichneten eigenthümlichen Schafkrankheit absolut nichts zu thun haben, dass wir vielmehr als Ursache derselben einen, seiner chemischen Natur nach, zur Zeit undefinirbaren Stoff (Icterogen - Kühn, Lupinotoxin - Arnold) ansehen, ein Stoff, der kein normaler Lupinenbestandtheil ist, sondern nur unter gewissen Umständen sich bildet und zwar höchst wahrscheinlich durch die Thätigkeit saprophytischer Pilze, die ihrerseits somit nur die indirecte, nicht, wie vielfach angenommen wird, die directe Veranlassung zur Lupinose sind. Diese Pilzbildungen „erzeugen in sich oder durch Einwirkung auf die Bestandtheile der Lupine eine eigenthümliche Substanz, von welcher das Auftreten der Lupinose bedingt wird".[1] Diese eigenthümliche Substanz ist, wie gesagt, seither als Icterogen und Lupinotoxin bezeichnet worden und wir verstehen darunter ein nur in seinen Wirkungen bekanntes septisches Gift, welches den betreffenden „giftigen" Lupinen durch reines und alkalisches Wasser entzogen und durch Dämpfen unter Druck zerstört d. h. unwirksam wird.

Was nun schliesslich die

Entbitterung der Lupinen

anbetrifft, so geht aus dem Gesagten hervor, dass darunter nur die Entfernung der Alkaloïde gemeint sein kann. Diese Aufgabe bietet an sich keine Schwierigkeiten, indessen sind für ihre Lösung im grossen Maassstabe folgende Punkte zu beachten:

Das Verfahren selbst muss durch Einfachheit und Billigkeit seine Anwendbarkeit in der Praxis ermöglichen; es muss ferner den Alkaloïdgehalt der Lupinen vollständig beseitigen oder doch wenigstens bis zu einem physiologisch kaum noch wahrnehmbaren Grade herabsetzen, ohne das entbitterte Produkt durch gleichzeitige Entziehung von Nährstoffen (besonders Eiweisssubstanzen) zu entwerthen oder sonst für Ernährungszwecke unbrauchbar zu machen; letzteres kann z. B. durch die angewendeten Entbitterungsmittel bewirkt werden.

Die im Laufe der Zeit gemachten Vorschläge zur Lösung des Entbitterungsproblems sind zahlreich und im Princip folgende:

---

1) J. Kühn, Berichte des landwirthschaftl. Institutes der Universität Halle. Heft II. pag. 119.

1) Extractionsverfahren: Auslaugen der Lupinenkörner mittels verschiedener Flüssigkeiten, z. B. verdünnte Salzsäure (Siewert), Sodalösung (Bering), Salmiakgeist (Soltsien) u. a.
2) Methoden, welche eine Zerstörung der Alkaloïde durch hohe Temperatur bezwecken und zwar entweder durch Dämpfen mit Wasser unter Druck (Kellner) oder durch trockene Erhitzung (Rösten).

   Nach meinen Erfahrungen ist es nicht möglich, die Alkaloïde auf solche Weise zu beseitigen; in nach Kellner's Verfahren entbitterten Lupinen fand ich die Alkaloïde qualitativ und quantitativ unverändert wieder; andererseits ist es mir nicht gelungen, durch Rösten der Lupinenkörner bis zur Verkohlung die Alkaloïde resp. deren unangenehme Umwandlungsprodukte zu beseitigen.
3) Methoden, bei denen die Alkaloïde auf chemischem Wege, z. B. durch Gährung resp. Säuerung (Glaser, Seeling, Ritter von Saulenfels, oder durch Schwefeldioxyd (Bente[1]) entfernt werden.

Diese letzte Gruppe von Entbitterungsmethoden kenne ich bezüglich ihrer Resultate nicht, halte sie jedoch im Princip für verfehlt, weil die Lupinenalkaloïde viel zu fest constituirt sind, als dass sie sich auf so einfache Weise wie Gährung, Säuerung oder durch Schwefeldioxyd zerstören liessen. Dass das Bente'sche Verfahren (Einquellen der Körner, 24stündige Berührung mit verdünnter Salzsäure, Zusatz einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Kalk, zweitägiges Auslaugen mit Wasser) die Lupinen entbittert, bezweifle ich keineswegs; nur glaube ich, dass auch ohne Zusatz des sauren schwefligsauren Calciums genau das gleiche Resultat erzielt werden würde.

Ein practisch durchführbares Entbitterungsverfahren kann meines Erachtens nur auf die Extraction basirt werden und es handelt sich nur darum, eine geeignete Extractionsflüssigkeit anzuwenden. Dieselbe muss billig sein, darf thunlichst nur die Alkaloïde und die werthloseren Bestandtheile des Lupinenkornes aufnehmen und muss sich aus den entbitterten Körnern leicht und vollständig entfernen lassen, was z. B. Salzsäure nicht thut.

Auch darauf sei noch aufmerksam gemacht, dass Entbitterung nicht gleichbedeutend ist mit Beseitigung des Lupinotoxins resp.

1) Pharmaceut. Handelsblatt. No. 24 (v. 25. Nov. 1885).

Icterogens. Lupinen können vollständig entbittert d. h. von Alkaloïden befreit und doch noch fähig sein, Lupinose zu erregen. Nur das Entbittern mit alkalischen Extractionsflüssigkeiten, resp. sorgfältiges Auslaugen der entbitterten Lupinen mit reinem Wasser kann, nach dem, was wir zur Zeit über das räthselhafte Lupinosegift wissen, genügende Garantie bieten dafür, dass die entbitterten Lupinen auch nicht mehr fähig sind, die Lupinenkrankheit hervorzurufen.

Gegenwärtig macht das Entbitterungsverfahren des Apotheker Simpson in Heinrichsdorf bei Terespol (Westpr.) viel von sich reden; man weiss davon nur, dass es ein Extractionsverfahren ist und die pro Centner Lupinen in Anwendung kommenden Chemikalien 55 Pfennige kosten. Aus dem Mehl der entbitterten Lupine — in diesem Falle Lup. angustifolius — stellt Herr Simpson verschiedene Nahrungsmittel für Menschen und Thiere her. Auch Herr Apotheker Soltsien in Halle hat kürzlich ein Entbitterungsverfahren, welches nach den mir vorliegenden Proben gute Resultate liefert, veröffentlicht und zur Patentirung angemeldet; er extrahirt mit Salmiakgeist von bestimmter Concentration und scheint damit einen glücklichen Griff gethan zu haben. — —

Ich möchte diese Zeilen nicht schliessen, ohne Hern Apotheker Simpson meinen Dank ausgesprochen zu haben für freundliche Uebersendung seiner Lupinennahrungsmittel, über die ich nach Beendigung der Untersuchung an dieser Stelle näheres mitzutheilen gedenke.

Zur Prüfung des Mandelöls.

Von G. Vulpius.

Wenngleich die Pharmakopöe-Commission des Deutschen Apothekervereins in ihrer im letzten Jahre erschienenen vorläufigen Erklärung auch die sogenannte Elaïdinprobe des Mandelöls berücksichtigt und eine Modification derselben beschrieben hat, welche ungerechtfertigte Bedenken bezüglich der Qualität von Mandelölen zu beseitigen geeignet sein dürfte, so kommen eben doch noch fortwährend Reclamationen von Apothekern gegen angeblich gefälschtes Mandelöl bei den Grosshändlern auch dann ein, wenn diese glauben für Echtheit der gelieferten Waare einstehen zu können. In Folge einer solchen

Controverse wurden mir von einem Handlungshause, welches sich alle Mühe gab, reinstes Oel zu beschaffen, jüngst vier Proben Mandelöl zur vergleichenden Untersuchung übergeben und habe ich bei Ausführung derselben ausserdem noch die ad hoc selbstgepressten Oele von süssen und bitteren Mandeln sowohl rein, als auch mit 10, bez. 25 Procent Olivenöl versetzt mit in den Kreis der Beobachtungen gezogen, deren Ergebnisse in Nachstehendem als Material zur Beurtheilung von Mandelölen, sowie zur etwaigen Berücksichtigung bei späteren Versuchen zur Aufstellung eines allen Ansprüchen genügenden Prüfungsverfahrens hier mitgetheilt werden sollen. Hierzu dürfte umsomehr Grund vorliegen, als die Ansichten, welche in polemischen Artikeln über diesen Gegenstand in der Fachpresse der letzten Jahre niedergelegt worden sind, sehr auseinander gehen und gleichwohl jede derselben sich auf Thatsachen und Wahrnehmungen stützt, deren Richtigkeit nicht bezweifelt werden kann und nicht bezweifelt werden soll.

Jedes der zur Prüfung herbeigezogenen Oele wurde in dreierlei Weise der Elaïdinprobe unterworfen, nämlich zunächst genau nach Angabe der Pharmakopöe durch Schütteln von 15 Theilen des Oeles mit einer Mischung aus 3 Theilen rauchender Salpetersäure und 2 Theilen Wasser, sodann in gleicher Weise unter Zugabe eines Kupferstückchens und endlich durch Schütteln gleicher Volumina Oel und obiger Säuremischung. Das Umschütteln wurde von Zeit zu Zeit wiederholt, so lange noch eine rasche Trennung der beiden Schichten eintrat. Bei der Probe mit Kupferschnitzeln wurde nur einmal und zwar erst dann geschüttelt, wenn in der unteren Schicht die Gasentwickelung lebhaft im Gange war. Wo besondere Temperaturangaben fehlen, ist bei etwa 15° beobachtet worden. Ferner wurde die Bildung einer festen Masse dann als vorhanden angenommen, wenn bei Neigen und Umwenden des Versuchsglases keine Verschiebung der beiden Schichten mehr eintrat. Die Säure blieb in den Proben ohne Kupfer durchweg beinahe farblos und die Erstarrung des Oeles erfolgte fast immer von der Berührungsfläche beider Schichten aus.

Zur Vermeidung unnöthiger Wiederholungen soll in Nachfolgendem die Probe der Pharmakopöe mit A, diejenige mit Kupferzusatz mit B und endlich die von meinem Freunde Schlickum herrührende Probe des Schüttelns gleicher Volumina Oel und Säuremischung mit C bezeichnet werden.

Oel No. 1.

Dasselbe war als „gallicum" bezeichnet und seine Gewinnung aus Pfirsichkernen zugegeben worden.

Probe A. Das Oel färbte sich sofort gelbroth und nach 24 Stunden zeigte sich nur ein sehr kleiner Theil desselben zu einer röthlichweissen Masse erstarrt.

Probe B. Die rothe Färbung des Oeles war nur in den ersten Augenblicken der Einwirkung sichtbar, später wurde dieselbe durch das Blau des entstehenden Kupfersalzes verdeckt, und nach 24 Stunden war die ziemlich langsam fortschreitende Erstarrung vollendet.

Probe C. Verhalten wie bei Probe A, doch war nach 24 Stunden etwa die Hälfte des Oeles erstarrt.

Oel No. 2.

Dasselbe war als „anglicum" bezeichnet und als ein durchaus reines Oel vom Fabrikanten erklärt worden.

Probe A. Das Oel färbte sich nur wenig dunkler gelb, wurde nach 24 Stunden ziemlich dickflüssig, zeigte aber innerhalb dieser Zeit keine Spur einer festen Absonderung.

Probe B. Die saure Flüssigkeit natürlich, wie überall bei Probe B, blau gefärbt, das Oel nach 4 Stunden zu einer etwas röthlich gelben Masse erstarrt.

Probe C. Verhalten wie bei Probe A, doch war nach 24 Stunden etwa die Hälfte des Oeles erstarrt.

Oel No. 3.

Diese Sorte war als „germanicum" bezeichnet und etwas stärker gelb gefärbt als die vorhergehende.

Probe A. Das Oel war nach 15 Stunden zu einer weissen, festen Masse erstarrt.

Probe B. Schon nach 3 Stunden war das Oel in eine feste, gelbliche Masse übergegangen.

Probe C. Wie Probe A, jedoch schon nach 10 Stunden eintretende Erstarrung des Oeles.

Oel No. 4.

Diese Sorte war gleichfalls deutscher Herkunft und angeblich einer frischen Pressung entnommen, nachdem die vorhergehende beanstandet worden.

Probe A. Erst nach 30 Stunden war das Oel, ohne zu dunkeln, völlig erstarrt.

Probe B. Schon nach 3 Stunden vollendete Erstarrung des Oels.

Probe C. Nach 12 Stunden zeigte sich das Oel etwa zu $^{9}/_{10}$ festgeworden, der Rest blieb noch tagelang flüssig.

Oel No. 5.

Kalt gepresstes, selbst hergestelltes Oel aus süssen Mandeln.

Probe A. Nach 10 Stunden und bei 10° noch flüssig, war das Oel nach 24 Stunden breiförmig geworden, doch bedurfte es weiterer 10 Stunden und einer Temperatur von 8°, um völlige Erstarrung herbeizuführen, welche übrigens jetzt, also nach 34 Stunden, auch bei einer Temperatur von 15° bestehen blieb. Die Masse war leicht gelblich gefärbt.

Probe B. Die Erstarrung zu einer festen, weissen Masse trat schon nach 40 Minuten ein.

Probe C. Nach 5 Stunden hatte sich das Oel in eine feste, beinahe weisse Masse verwandelt.

Oel No. 6.

Dasselbe Oel mit einem Zusatz von 10 Procent Olivenöl.

Probe A. Die Mischung färbte sich gelblich und es war die Oelschicht selbst nach 48 Stunden und bei 5° noch flüssig.

Probe B. Die Bildung einer festen gelblichen Masse kam nach 6 Stunden zu Stande.

Probe C. Das Oel, welches bei Normaltemperatur nach 18 Stunden noch flüssig war, erstarrte beim Abkühlen auf 4°, die Masse schmolz jedoch wieder bei Rückkehr zu ersterer Temperatur, um endlich, d. h. nach 48 Stunden, auch bei 15° zu erstarren.

Oel No. 7.

Dasselbe Oel mit 25 Procent Olivenöl gemischt.

Probe A. Das sich gelbfärbende Oel erstarrte auch nach mehreren Tagen selbst dann nicht, wenn die Temperatur auf 5° erniedrigt wurde.

Probe B. Das sich dunkler färbende Oel ist schon nach 1½ Stunden in eine ausgesprochen gelbe breiförmige Masse übergegangen, welche nach einer weiteren Stunde Teigconsistenz annimmt, und nach 24 Stunden bröcklig erscheint.

Probe C. Nach 30 Stunden ist die Oelschicht etwas trübe und ganz wenig dickflüssig geworden. Eine weitere Verdickung trat nach 3 Tagen auch beim Abkühlen auf 5° nicht ein.

Oel No. 8.

Dieses Oel war aus bitteren Mandeln ohne Anwendung von Wärme selbst gepresst worden. Seine Farbe war noch etwas lichter als diejenige des aus süssen Mandeln selbstgepressten Oeles.

Probe A. Nach 10 Stunden war die untere Hälfte der Oelschicht, nach 15 Stunden die ganze Masse erstarrt mit Ausnahme weniger noch obenauf schwimmender Tröpfchen. Der feste Theil war beinahe rein weiss.

Probe B. Nach 2 Stunden war das Oel in eine gelbliche, feste Masse übergegangen.

Probe C. Nach 6 Stunden trat Erstarrung der Oelschicht ein. Dieselbe konnte durch Abkühlung auf 4° um 2 Stunden beschleunigt werden, doch erfolgt dann innerhalb der beiden folgenden Stunden bei Rückkehr zur Normaltemperatur wieder Schmelzung.

Oel No. 9.

Dasselbe Oel mit einem Zusatz von 10 Procent Olivenöl.

Probe A. Das etwas dunkler gefärbte Oel zeigte nach 24 Stunden und selbst auf 5° abgekühlt nur Andeutungen von einzelnen festen Theilchen in der Nähe der Berührungsfläche mit der Säure.

Probe B. Nach 5 Stunden hatte sich das Oel in eine feste weissgelbe Masse verwandelt.

Probe C. Nach 18 Stunden wurde die Oelschicht beim Abkühlen auf 5° fest, schmolz wieder bei 15°, um nach 48 Stunden bei letzterer Temperatur abermals zu einer gelblichweissen Masse zu erstarren.

Oel No. 10.

Dasselbe Oel mit einem Zusatz von 25 Procent Olivenöl.

Probe A. Das Oel erstarrte selbst dann nicht, wenn die Mischung mit Säure, welche sich gelber färbte, tagelang einer Temperatur von 5° ausgesetzt blieb.

Probe B. Schon nach $1\frac{1}{2}$ Stunden bekam die gelbe Oelschicht die Consistenz eines weichen Teiges, verflüssigte sich aber wieder bei 20°. Nach einer weiteren Stunde war eine gelbe feste Masse entstanden, welche nach 24 Stunden brüchig wurde.

Probe C. Nach 30 Stunden zeigte sich das gelbgewordene Oel etwas dickflüssiger, ohne dass jedoch im Laufe der nächsten 3 Tage bei Temperaturen bis herab zu 5° eine weitere Aenderung eingetreten wäre.

Im Allgemeinen sei noch bemerkt, dass die gelbe oder weisse Farbe des festgewordenen Oeles um so deutlicher hervortritt, je vollständiger die Erstarrung, je härter und damit undurchsichtiger die Masse ist.

Die vorbeschriebenen Versuche bestätigen die schon von Anderen gemachte Beobachtung, dass sich bei der Elaïdinprobe sowohl die besten Handelssorten, als auch die selbstgepressten Mandelöle untereinander recht ungleichartig verhalten, und dass dabei die Mandelsorten, die Temperatur und wahrscheinlich ausser dem Alter der Mandeln und des Oeles noch eine Menge von wohl nur theilweise bekannten Faktoren, worunter der Jahrgang, das Klima und die Bodenverhältnisse des Standortes der Bäume sich befinden können, eine erhebliche Rolle spielen dürften.

Drei Dinge mussten besonders überraschen. Einmal die Thatsache, dass auch ein aus süssen Mandeln gepresstes Oel bei genauer Befolgung der von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Prüfungsweise erst nach 34 Stunden erstarrte.

Ferner die der allgemeinen Annahme widersprechende Erscheinung, dass bei eben dieser Behandlung das Oel der bitteren Mandeln unter sonst gleichen Umständen viele Stunden früher erstarrte, als das aus süssen gepresste, ein Unterschied, der übrigens in den Mischungen mit Olivenöl sich nur theilweise erhielt. Endlich die Beobachtung, dass bei Zusatz von Kupfer auch das mit 25 Procent Olivenöl versetzte Oel der süssen, wie der bitteren Mandeln nach wenigen Stunden fest wurde. Dagegen wurde von allen diesen Oelen beim Schütteln mit dem gleichen Volumen der Säuremischung keine sonst unverdächtige Sorte später als nach 6 Stunden, keine verdächtige unter 12 Stunden fest. Im Ganzen lieferten diese kleinen Versuche nur eine weitere Bestätigung der vor bald 2 Jahren von Kremel und Anderen ausgesprochenen Ansicht, dass auch echte Mandelöle bei der Elaïdinprobe sich so verschieden verhalten, dass es nicht leicht ist, hierauf eine allen Ansprüchen genügende Prüfungsmethode zu gründen. Man wird immer Gefahr laufen, durch eine sehr präcise Fassung mit den Ergebnissen neuer Beobachtungen und den ihnen zu Grunde liegenden Thatsachen in Conflict zu gerathen oder auf der anderen Seite durch eine elastische Fassung minderwerthigen Producten Thür und Thor zu öffnen.

Paraffinum liquidum et solidum.

Von R. Tittelbach, d. Z. in Leipzig.[1]

Die Bereitung des Ozokeritparaffins, welches die Pharmakop. Germ. ed. II. aufgenommen hat als Paraffinum solidum, ähnelt derjenigen des Braunkohlenparaffins, wird aber von den betreffenden Fabrikanten noch geheim gehalten.

Bei den Handelssorten des Roh-Ozokerits unterscheidet man: Prima- und Secundaerdwachs, letzteres besitzt vielfach ein dunkelbraunes Aussehen und dient besonders zur Darstellung von Paraffin- und Beleuchtungsölen, ersteres ist die reinere Sorte und kommt nach vorherigem Umschmelzen in den Handel. Dieses Primaerdwachs dient ausschliesslich zur Bereitung des Ceresins, die hauptsächlich darin besteht, dass man den Ozokerit mit concentrirter Schwefelsäure und den kohligen, von der Fabrikation des gelben Blutlaugensalzes herrührenden Rückständen mehrmals behandelt, abpresst und filtrirt. 100 Thle. Primaerdwachs geben so 60—70 Thle. sognanntes Ceresin. H. Perutz unterscheidet das galizische Erdwachs oder den Roh-Ozokerit als Kenderbal, Plewnawachs und Blasenwachs.[2]

Nach dem bekannten Verfahren unterwirft man Ozokerit direct der Destillation und erhält so aus einem Ozokerit, der bei 75° schmilzt und ein spec. Gewicht = 0,95 zeigt, bei rationeller Destillation:

Leuchtöle . . .	40 Proc.
Reines Paraffin .	39 -
Theer	11 -
Rückstände . . .	15 -

Reinigt man dagegen den Ozokerit direct durch Behandeln mit Schwefelsäure, ohne zu destilliren, so erhält man eine grössere Ausbeute an Paraffin mit höherem Schmelzpunkt als das durch Destillation erhaltene, weshalb man jetzt meistentheils die Reinigung durch Chemikalien vorzieht, nur in England benutzt man noch in der Fabrik von J. F. Field das durch Destillation aus dem Ozokerit gewonnene Paraffin zur Herstellung von Kerzen. Dieses Field'sche Kerzenmaterial hat jedoch die dem nicht durch Destillation bereiteten Ozokeritparaffin in so ausserordentlichem Maasse zukommende Elasti-

1) Auszug der Preisarbeit der Meurer-Stiftung, vom Verf. selbst geliefert
2) Dingl. Journ. 243. p. 320.

zität fast vollständig verloren, d. h. es lässt sich ebenso wenig wie das Stearin nach dem Erkalten kneten. Die Reinigung des Ozokerits durch Chemikalien geschieht auf verschiedene Weise, wie aus den verschiedenen von Friedr. Redl, Cogniet, C. M. Pielsticker, Ofenheim in Wien, H. Ujhely in Stockerau b/Wien, Molou und Goldhammer genommenen Patenten hervorgeht.

Gewöhnlich wird sie durch Schwefelsäure eingeleitet und dann entweder durch Filtriren mittelst gereinigter Knochenkohle oder mittelst des von der Bereitung des Blutlaugensalzes herrührenden kohligen Rückstandes beendet. Dieselbe soll jedoch auch dadurch geschehen, wie schon im Jahre 1856 bei Darstellung des Braunkohlenparaffins, dass Ozokerit nach vorheriger Behandlung mit Schwefelsäure mit 1 Procent Stearin zusammengeschmolzen und diese Masse dann mit Natronlauge verseift wird. Die entstehende Seife reisst hierbei die verkohlten Theile mit nieder und nach nochmaliger Behandlung wird dann das Ozokeritparaffin rein erhalten.

J. F. Otto in Frankfurt a/O. verarbeitet vorzugsweise die härtesten Sorten von rohem Erdwachs von 70° und noch höherem Schmelzpunkte, während die Wiener Fabriken meist Erdwachs von 59—60° Schmelzpunkt benutzen; er nimmt einen ziemlich harten Ozokerit, der aber zugleich auch die dem Field'schen Ozokerit fehlende Elastizität besitzt, und wendet, ohne nähere Angabe, zum Bleichen des rohen Erdwachses keine heftig wirkenden Chemikalien an, wodurch es gelang, Ozokeritparaffin von 83° Schmelzpunkt darzustellen, das an Härte also nur von dem brasilianischen Carnaubawachse übertroffen wird und auch die Eigenschaft zeigt, nach dem Kneten an glattes Holz ebenso wie Wachs anzuhaften.

J. F. Otto hat sogar Ozokeritparaffin von 88° Schmelzpunkt dargestellt, doch zeigt solches eine mehr krystallinische Beschaffenheit und eignet sich nicht einmal als Material zur Kerzenbereitung.

Die Fabriken H. Ujhely & Co. in Stockerau b/Wien, ferner J. Wagenmann und noch einige andere haben es sich zur Aufgabe gemacht, ein Surrogat des Wachses zu liefern, das sie sowohl in einer weissen als auch gelben Qualität entsprechend dem weissen und gelben Wachse in den Handel bringen und mit dem Namen Ceresin bezeichnen. Zuerst wurde aber das Ceresin nach B. Hübners Angaben von J. F. Otto Ende der 60ger Jahre dargestellt, wobei derselbe durch directe Behandlung mit Schwefelsäure aus

dem galizischen Erdwachs 60—75 Proc. Ceresin von 80—81° Schmelzpunkt erhielt.

Die ebenfalls geheime Darstellung des Ceresins scheint auch nur in einer einfachen Reinigung des rohen Erdwachses durch Bleichung unter Umgehung jeglicher Destillation zu bestehen Dr. H. Schwarz[1] hält das Ceresin für eine Mischung von gewöhnlichem Ozokeritparaffin mit mehr oder weniger Bienenwachs, jedoch stellt J. F. Otto aus rohem Erdwachs eine dem Bienenwachs sehr ähnliche Masse dar.

Noch weniger ist über die Darstellungsweise des Paraffinum liquidum bekannt; zur Darstellung der Vaseline, der Ungt. Paraffini, soll man als Rohmaterial sowohl den Bergtheer aus dem Elsass und Galizien, wie die amerikanischen Petroleumrückstände, die beide eine halbflüssige Consistenz besitzen, verwenden. W. H. Chesebrough, Darsteller der bekannten amerikanischen Vaseline, benutzt ebenso wie die deutschen Fabrikanten im wesentlichen Knochenkohle zur Reinigung des rohen Vaselineöls, wie ein am 23. März 1874 von ihm für England genommenes Patent angiebt.

Das Ungt. Paraffini der Pharmakop. Germ. ed. II wird zur Bereitung des Ungt. Cerussae, — Hydrarg. alb., — Hydrarg. rubr., — Kalii jodat. und — Tartari stibiati vorgeschrieben, Salben, bei denen eine Aufnahme der betreffenden Mittel durch die Haut herbeigeführt werden soll, jedoch wird die Absorption des Ungt. Paraffini durch die Haut vielfach entschieden bestritten, namentlich von Radius in Leipzig, der nach seinen Erfahrungen die Absorption des Ungt. Paraffini als ein Ding der Unmöglichkeit hinstellte.

Apotheker Selle bewies dagegen, dass nach Einreibung eines jodhaltenden Ungt. Paraffini auf den Oberarm das Jod im Harn nachgewiesen werden konnte. Ausserdem dient die Vaseline als ausgezeichnetes Mittel, von gewissen Körpertheilen die Luft abzuhalten und ferner hat sie auch wegen der Eigenschaft nicht ranzig zu werden eine mannigfache Anwendung zu cosmetischen Zwecken gefunden, namentlich scheint sie das Ausfallen der Kopfhaare zu hindern. Jedoch sollen auch durch Einreiben von Vaseline auf offene Wunden Entzündungen entstanden sein, vielleicht von etwas unreinem Material. Ferner wird auch angegeben, dass bei innerlicher Darreichung von Vaseline Vergiftungen vorgekommen seien, namentlich nach englischen Angaben.

1) Bericht der Wiener Weltausstellung.



Im Handel unterscheidet man ausser dem officinellen Ungt. Paraffini hauptsächlich folgende Vaselinesorten:

1. Oesterreichische Vaseline.

Dieselbe wurde früher in den Fabriken von G. Wagenmann in Wien und Sarg & Sohn in Liesing bei Wien dargestellt und deren Vertrieb von der Fabrik von E. Dieterich in Helfenberg übernommen, findet sich aber jetzt nicht mehr im Handel, weshalb zu den mit der österreichischen Vaseline angestellten Versuchen solche benutzt wurden, die schon im Jahre 1880 von E. Dieterich in Helfenberg bezogen waren.

Die österreichische Vaseline ist eine hellgelbliche, im Ansehen der weiter unten beschriebenen gelben Virginia-Vaseline sehr ähnliche Substanz, die ein spec. Gewicht = 0,882 zeigt, bei 38,5° schmilzt und zwischen 360—400° constant siedet. Beim Verreiben mit etwas Milchzucker verschwindet der entfernt an Petroleum erinnernde Geschmack. Beim Erhitzen mit der zwanzigfachen Menge Wasser in einem Schälchen erweist sie sich als geruchlos und giebt mit 15 Thln. Aether eine fast farblose, nur schwach getrübte Lösung.

2. Chesebrough-Vaseline.

Die amerikanische, von der Chesebrough Manufacturing Co. in New-York dargestellte Vaseline ist in Deutschland durch Herrn Louis Ritz in Hamburg eingeführt worden. Es ist eine gelbliche Substanz von zähe weicher, fast schleimiger Consistenz, halb durchscheinend, vollständig geruch- und geschmacklos, sie zeigt bei 17,5° ein spec. Gewicht = 0,869, schmilzt bei 33,0° und siedet constant wenig über 360°. Bezüglich der Farbe unterscheiden sich die österreichische, amerikanische und gelbe Virginia-Vaseline nur sehr wenig und sie wird nur insofern etwas modificirt, als die drei Sorten nicht in ganz gleichem Maasse durchscheinend sind. Beim Erhitzen mit der 20fachen Menge Wasser verbreitet die amerikanische Vaseline nur einen ganz schwachen eigenthümlichen Geruch. Verreibt man die Chesebrough-Vaseline mit etwas Michzucker, so erweist sie sich als geschmacklos. 1087 Thle. kalter 90proc. Alkohol lösen 1 Thl. amerikanische Vaseline, und diese Lösung zeigt beim Verdünnen mit Wasser ein deutliches Opalisiren. Der Rückstand der alkoholischen Lösung ist unverseifbar. In siedendem absolutem Alkohol ist die Löslichkeit bedeutend grösser, 1 Thl. Chesebrough-Vaseline

bedarf von demselben nur 63,5 Thle. zur Lösung. Was die Löslichkeit in Aether anbetrifft, so giebt die Chesebrough-Vaseline mit 5 Thln. Aether eine klare hellgelbe Lösung. Fresenius hat gefunden, dass sich die Chesebrough-Vaseline mit 1,2 Thln. Aether zu einer gleichmässigen, etwas dicklichen, schwach gelblichen, stark trüben, nicht sauer reagirenden Flüssigkeit vertheilt, deren Trübung bei weiterem Zusatz von Aether nicht verschwindet, sondern sich als ein flockiger Niederschlag aus der Lösung abscheidet. Die von F. A. Büdingen in Frankfurt a/M. bezogene Chesebrough-Vaseline gab diese Erscheinung nicht; wahrscheinlich kommen, wie auch Hager bemerkt, verschiedene Sorten in den Handel, so von E. F. Houghton & Co. in Philadelphia, deren Vertrieb für Deutschland die Fabrik von Schmitt & Wildenhayn in Darmstadt übernommen hat. Hinsichtlich der Mischbarkeit der Chesebrough-Vaseline mit Perubalsam mögen alsbald die Parallelversuche mit anderen Vaselinesorten erwähnt werden. Die wie schon erwähnt von F. A. Büdingen in Frankfurt a/M. bezogene Chesebrough-Vaseline mischt sich nach mehrfachen Versuchen mit dem 4. Theil Perubalsam ebenso wie die österreichische Vaseline vollständig gleichmässig, ohne im Laufe der Zeit etwas abzuscheiden, während die gelbe Virginia-Vaseline von Hellfrisch schon mit dem 4. Theile Perubalsam vermischt denselben abscheidet, indem sich besonders am Pistill und am Boden des Mörsers eine harzähnliche Substanz trennt. H. Werner[1] fand, dass sich Chesebrough-Vaseline mit dem gleichen Theil Perubalsam vollständig gleichmässig mischt, ohne dass sich letzterer im Laufe der Zeit auch nur im geringsten abscheidet. Die hier zu Gebote stehenden Chesebrough-Vaseline hielten, wie die beigelegten Beweisstücke zeigen, diese Probe nicht, ebensowenig die gelben Virginia-Vaseline, es finden sich im Handel wohl ebenso verschiedene Chesebrough-Vaseline oder verschiedene Perubalsamsorten.

3. Virginia-Vaseline.

Die von Carl Hellfrisch in Offenbach a/M. dargestellte Virginia-Vaseline ist eine in Consistenz und Ansehen der Chesebrough-Vaseline sehr ähnliche, nach Petroleum schmeckende Substanz, bei 17,5° ein spec. Gewicht = 0,878 zeigend, bei 47,5° schmelzend und wenig über 360° siedend.

---

1) S. d. Zeitschr. 1880. Bd. 216. S. 45.

Erhitzt man die Virginia-Vaseline mit der zwanzigfachen Menge Wasser in einem Schälchen, so entwickelt sie einen entfernt an Solaröl oder Petroleum erinnernden Geruch.

Verreibt man sie mit etwas Milchzucker, so verschwindet der petroleumähnliche Geschmack nicht. Mit 15 Thln. Aether giebt sie zunächst eine klare Lösung, aus der sich jedoch sehr bald starke weisse Flocken abscheiden.

274,3 Thle. kalter 90 proc. Alkohol gaben mit 1 Thle. Virginia-Vaseline eine schwach gelbliche, bläulich fluorescirende Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser eine Trübung erleidet. Von siedendem absolutem Alkohol bedarf 1 Thl. Virginia-Vaseline nur 46,2 Thle. zur Lösung, im Vergleich zur Chesebrough-Vaseline also bedeutend weniger.

In Benzol und fetten Oelen löst sich die Virginia-Vaseline leicht, mit Chloroform giebt sie eine trübe Lösung, die sich beim Erkalten in zwei Schichten trennt, von denen die obere dicht, gelb und stark trübe ist, während die untere gelbe Schicht klar ist.

Ausser der gelben Virginia-Vaseline bringt die Firma C. Hellfrisch in Offenbach a/M. noch eine weisse Virginia-Vaseline in den Handel, die eine homogene, etwas schlüpfrige Consistenz, wie schneeweisse Farbe besitzt und in dünner Schicht durchscheinend ist. Sie besitzt ein spec. Gewicht = 0,861, schmilzt bei 62,5° (wenigstens die zur Verfügung gestandene) und siedet wenig über 360°. Von einigen (wie Hager) wird allerdings der Schmelzpunkt etwas niedriger angegeben und es ist ja nicht unmöglich, dass die weisse Virginia-Vaseline in Sorten im Handel vorkommt, die einen verschiedenen Schmelzpunkt zeigen.

Beim Schmelzen auf Wasser verbreitet sie den eigenthümlichen entfernt an Solaröl erinnernden Geruch, sie ist ferner geschmacklos und löst sich von allen Vaselinesorten am wenigsten in Aether, doch bleibt die ätherische Lösung klar und trübt sich nicht wie die der gelben Virginia-Vaseline.

4. Germania-Vaseline.

Die Germania-Vaseline wird dargestellt in der Fabrik von L. Meyer in St. Johann a/Saar und zwar, was ihre Consistenz anbetrifft, in sieben verschiedenen Nummern, wovon jedoch nur eine gelbe und eine weisse Sorte Germania-Vaseline, letztere mit No. 4 bezeichnet, zu Gebote standen. Diese weisse Germania-Vaseline zeigt ein

spec. Gewicht = 0,863 bei 17,5°, schmilzt bei 54,5° und siedet wenig über 360°, während die gelbe Germania-Vaseline ein spec. Gewicht = 0,880 zeigt, bei 37,5° schmilzt und wenig über 360° siedet.

Beide Sorten lösen sich vollständig in Benzol, unvollständig dagegen in siedendem Aether und zeichnen sich vor allen anderen Vaselinesorten dadurch aus, dass sie auf Wasser geschmolzen ebenso wie beim Verreiben auf der Hand vollständig geruchlos sind.

Einige weniger bekannte Vaselinesorten sind ferner: Ozokerine, kommt jetzt nicht mehr im Handel vor und wurde von Wiener Fabriken hergestellt, ferner Cosmoline, eine in Amerika noch jetzt gebrauchte Vaselinesorte und endlich kam auch unter dem Namen Petrolina oder Adeps Petrolei Binghamton oder Petroleum Gelee vor drei Jahren von der Firma F. Alfr. Reichardt in New-York eine Vaselinesorte in den Handel, die sich nach den damals gemachten Angaben ebenso wie die Chesebrough-Vaseline mit Perubalsam mischen sollte. Als Ersatz der Vaseline wurde unter dem Namen Mollisine von William C. Backes, eine Mischung von 4 Thln. Paraffinöl und 1 Thl. gelben Wachs empfohlen, die eine geruchlose zarte Salbe darstellt und alle Eigenschaften der Vaseline zeigen soll.

Von weit gleichmässigerer Beschaffenheit als die Vaseline kommt das Paraffinum solidum und liquidum im Handel vor. In der Darstellung des letzteren hat man insofern einen grossen Fortschritt erzielt, als es L. Meyer in St. Johann a/Saar gelungen ist, ein schweres dickflüssiges Paraffinum liquidum von 0,885 spec. Gewicht zu gewinnen, das vollständig geruch- und geschmacklos ist, bei ungefähr 400° constant siedet und bei —17° noch nicht erstarrt. Es besitzt die sehr vortheilhafte Eigenschaft, mit 8 Proc. Paraffinum solidum ein in der Consistenz der Chesebrough-Vaseline ähnliches, bei 32,7° schmelzendes Ungt. Paraffini von 0,882 spec. Gewicht zu geben, das sich mit dem halben Gewichtstheil Perubalsam vollständig gleichmässig mischt, so dass demnach die Verwendung dieses Paraffinum liquidum sehr zu empfehlen ist.

Ein diesem schweren Paraffinöl hinsichtlich seines spec. Gewichtes ähnliches Produkt ist das Ol. minerale oder ozokerinum purum, das sowohl aus dem Ozokerit als auch bei der Gewinnung der amerikanischen Vaseline aus dem Petroleum dargestellt wird. Es wurde vor einigen Jahren von der Firma E. Dieterich in Helfenberg in den Handel gebracht und stellt ein gelbes, schwach blau

schillerndes, ziemlich dickflüssiges Oel von 0,895 spec. Gewicht dar, das bei + 12° infolge theilweisen Erstarrens ein trübes Aussehen zeigt und bei 0° so fest ist, dass es aus einem Probirglase nicht mehr beim Umkehren desselben herausfliesst.

Für die Unterscheidung und Bestimmung der Vaseline sind Schmelz- und Siedepunkt, wie spec. Gewicht von Wichtigkeit.

Das specifische Gewicht wurde sowohl mittelst des Pyknometers als auch mittelst der Hager'schen Schwimmprobe ermittelt und sind nach letzterer Methode folgende Werthe erhalten:

(bei einer Temperatur von 17,5°)

1. Paraffin. solid. I. von Ujhely . . . . = 0,913
2. - - II. - - . . . . = 0,925
3. Roh-Ozokerit - - . . . . = 0,932
4. Weisses Ceresin - - . . . . = 0,923
5. Gelbes - - - . . . . = 0,926
6. Weisse Virgina-Vaseline von Hellfrisch . . . = 0,861
7. Gelbe - - - - . . . = 0,878
8. Paraffin. solid. von C. Hellfrisch . . . . = 0,912
9. - liquid. - - - . , ... = 0,855
10. Weisse Germania-Vaseline von L. Meyer . . . = 0,863
11. Gelbe - - - - - . . . . = 0,888
12. Paraff. solid. von L. Meyer . . . . = 0,902
13. - liquid. - - - . . . . = 0,858
14. Vaseline-Rohöl von L. Meyer . . . . = 0,910
15. Weisse Virginia-Vaseline von Georg Martin, Landau = 0,865
16. Paraff. solid. - - - - = 0,909
17. - liquid. - - - - = 0,859
18. - solid. von J. F. Otto . . . . = 0,900
19. - liquid. - - - - . . . . = 0,856
20. Chesebrough-Vaseline bezogen durch F. A. Büdingen in Frankfurt a/M. . . . . = 0,869
21. Oesterreichische Vaseline bezogen durch E. Dieterich in Helfenberg . . . . = 0,882
22. Ungt. Paraffini, bereitet aus 12 Proc. Paraff. solid. von 0,900 spec. Gewicht und 88 Proc. Paraff. liquid. von L. Meyer von 0,885 spec. Gewicht . = 0,882

Ungt. Paraffini zeigte folgende Werthe:

23. Ungt. Paraffini, bereitet aus 1 Thl. Paraffin. solid. und 1/2 Thl. Paraffin. liquid. . . . . = 0,884

24. Ungt Paraffini, bereitet aus 1 Thl. Paraffin. solid., 1 Thl. Paraffin. liquid. . . . . = 0,873
25. Ungt. Paraffini, bereitet aus 1 Thl. Paraffin. solidum, 2 Thl. Paraffin. liquid. . . . . = 0,864
26. Ungt. Paraffini, bereitet aus 1 Thl. Paraffin. solid., $2^1/_2$ Thl. Paraffin. liquid. . . . . = 0,856
27. Ungt. Paraffini, bereitet aus 1 Thl. Paraffin. solid., 3 Thl. Paraffin. liquid. . . . . = 0,863
28. Ungt. Paraffini, bereitet aus 1 Thl. Paraffin. solid., $3^1/_2$ Thl. Paraffin. liquid. . . . . = 0,862
29. Ungt. Paraffini, bereitet aus 1 Thl. Paraffin. solid., 4 Th. Paraffin. liquid. . . . . = 0,854
30. Ungt. Paraffini, bereitet aus 1 Thl. Paraffin. solid., $4^1/_2$ Thl. Paraffin. liquid. . . . . = 0,862
31. Ungt. Paraffini, bereitet aus 1 Thl. Paraffin. solid., 5 Thl. Paraffin. liquid. . . . . = 0,861
32. Ungt. Paraffini, bereitet aus 1 Th. Paraffin. solid., 6 Thl. Paraffin. liquid. . . . . = 0,853

Mittelst des Pyknometers wurden ferner bestimmt:

1. Paraffinum liquid. von C. Hellfrisch . . . . . . = 0,855
2. - - - L. Meyer . . . . . . = 0,856
3. - - - G. Martin . . . . . . = 0,856
4. - - - J. F. Otto . . . . . . = 0,855
5. Vaseline-Roh-Oel von L. Meyer . . . . . . = 0,915
6. Paraffin. solid. I von Ujhely . . . . = 0,912
7. - - II - - . . . . = 0,925
8. Roh-Ozokerit von Ujhely . . . . = 0,935
9. Weisses Ceresin von Ujhely . . . . = 0,922
10. Gelbes - - - . . . . = 0,928
11. Paraffin. solid. von C. Hellfrisch . . . . = 0,911
12. - - - L. Meyer . . . . = 0,905
13. - - - Georg Martin . . . . . . = 0,909
14. - - - J. F. Otto . . . . = 0,899

Ferner wurde eine zweite Bestimmung des specifischen Gewichts für die verschiedenen Vaselinesorten so ausgeführt, dass man das absolute Gewicht gleicher Volumina Wasser und Vaseline von 45° in einem Pyknometer ermittelte. Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts der weissen Virginia-Vaseline, der weissen Germania-Vaseline und der höher schmelzenden, in verschiedenen

Verhältnissen bereiteten Paraffinsalben wurden Wasser und Vaseline von 65° angewendet.

Auf diese Weise ergaben sich folgende Werthe:

1.	Weisse Virginia-Vaseline von C. Hellfrisch . .	= 0,860
2.	Gelbe - - - - - . .	= 0.875
3.	Weisse Germania-Vaseline von L. Meyer . . .	= 0,860
4.	Gelbe - - - - -	= 0,875
5.	Weisse Virginia-Vaseline von Georg Martin, Landau	= 0,864
6.	Chesebrough-Vaseline bezogen durch F. A. Büdingen in Frankfurt a./M.	= 0,867
7.	Oesterreichische Vaseline bezogen durch E. Dieterich, Helfenberg	= 0,882
8.	Ungt. Paraffini No. 23	= 0,880
9.	- - - 24	= 0,869
10.	- - - 25	= 0,862
11.	- - - 26	= 0,856
12.	- - - 27	= 0,862
13.	- - - 28	= 0,860
14.	- - - 29	= 0,850
15.	- - - 30	= 0,860
16.	- - - 31	= 0,858
17.	- - - 32	= 0,852

Dass die in vorstehender Tabelle angegebenen Zahlen zum grössten Theile kleiner als die mittelst der Hager'schen Schwimmprobe ermittelten sind, mag wohl darin seinen Grund haben, dass die Vaseline ebenso wie Wachs, Stearin u. s. w. sich bis zu einer Temperatur von 45° stärker ausdehnte, als das Wasser, dessen Volumen nach den Versuchen von Kopp bei dieser Temperatur bekanntlich 1,012 mal grösser als bei + 4° ist, endlich könnte auch die Ausdehnung des Glases etwas Einfluss haben. Diese Ergebnisse beweisen, dass das Paraffinum solidum im allgemeinen ein spec. Gewicht von 0,900 — 0920, das Paraffinum liquid. der Pharmakopöe ein solches von 0,840 — 0,860 und das Ungt. Paraffini der Pharmakopöe ein spec. Gewicht von 0,854 — 0.860 zeigen, deshalb sinkt das Paraffinum solidum in Spir. dilutus von 0,894 spec. Gewicht unter zum Unterschied von dem Braunkohlenparaffin, das auf demselben ebenso wie das Ungt. Paraffini und das Paraffinum liquidum schwimmt, während alle drei in 91 proc. Alkohol von 0,831 spec. Gewicht untersinken.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes der Paraffinpräparate geschah sowohl nach Terreil, Kratschmer und Piccard, wie durch einfaches Erhitzen der Substanz in einem Reagensglas oder durch Erwärmen in einer Uförmig gebogenen, an den beiden Enden erweiterten Capillarröhre.

In der folgenden Tabelle sind die Schmelzpunkte der verschiedenen untersuchten Sorten angegeben. Jede Zahl ist das Mittel aus fünf nach vier verschiedenen Methoden ausgeführten Bestimmungen; die Piccard'sche Methode ist ihrer grösseren Genauigkeit wegen stets zweimal ausgeführt und auch zweimal zur Berechnung hinzugezogen.

1. Paraff. solid. I. von Ujhely, Schmelzpunkt 77,75 °, Erstarrungspunkt 76,00 °.

2. Paraff. solid. II. von Ujhely, Schmelzpunkt 73,50 °, Erstarrungspunkt 71,25 °.

3. Weisses Ceresin von Ujhely, Schmelzpunkt 75,25 °, Erstarrungspunkt 72,75 °.

4. Gelbes Ceresin von Ujhely, Schmelzpunkt 76,25 °, Erstarrungspunkt 74,25 °.

5. Roh-Ozokerit von Ujhely, Schmelzpunkt 67,25 °, Erstarrungspunkt 66,00 °.

6. Paraff. solid. von Hellfrisch, Schmelzpunkt 75,50 °, Erstarrungspunkt 73,00 °.

7. Weisse Virginia-Vaseline von Hellfrisch, Schmelzpunkt 62,50 °, Erstarrungspunkt 58,75 °.

8. Gelbe Virginia-Vaseline von Hellfrisch, Schmelzpunkt 47,50 °, Erstarrungspunkt 45,75 °.

9. Weisse Germania-Vaseline von L. Meyer, Schmelzpunkt 54,50 °, Erstarrungspunkt 52,75 °.

10. Gelbe Germania-Vaseline von L. Meyer, Schmelzpunkt 37,50 °, Erstarrungspunkt 35,50 °.

11. Paraff. solid. von L. Meyer, Schmelzpunkt 74,50 °, Erstarrungspunkt 73,50 °.

12. Virginia-Vaseline von Georg Martin, Schmelzpunkt 45,50 °, Erstarrungspunkt 44,75 °.

13. Paraff. solid. von Georg Martin, Schmelzpunkt 72,50 °, Erstarrungspunkt 71,00 °.

14. Paraff. solid. von J. F. Otto, Schmelzpunkt 74,00 °, Erstarrungspunkt 71,75 °.

15. Chesebrough-Vaseline, bezogen durch F. A. Büdingen in Frankfurt a/M., Schmelzpunkt 33,00°. Erstarrungspunkt 32,00°.

16. Oesterreichische Vaseline, bezogen durch E. Dieterich in Helfenberg, Schmelzpunkt 38,50°, Erstarrungspunkt 36,00°.

17. Ungt. Paraffini, bereitet aus 12 Proc. Paraff. solid. von 0,900 spec. Gew., 88 Proc. Paraff. liquid. von 0,885 spec. Gew., Schmelzpunkt 32,75°, Erstarrungspunkt 30,75°.

Die in verschiedenen Verhältnissen und zwar unter Benutzung der Otto'schen Präparate bereiteten Paraffinsalben ergaben folgende Resultate:

1. Ungt. Paraffini, bereitet aus 1 Thl. Paraff. solid., 6 Thln. Paraff. liquid., Schmelpunkt 32,75°, Erstarrungspunkt 31,50°.

2. Ungt. Paraffini, bereitet aus 1 Thl. Paraff. solid, 5 Thln. Paraff. liquid., Schmelzpunkt 36,50°, Erstarrungspunkt 35,00°.

3. Ungt. Paraffini, bereitet aus 1 Thl. Paraffin. solid., 4 1/2 Thle. Paraffin. liquid., Schmelzpunkt 41,25°, Erstarrungspunkt 40,50°.

4. Ungt. Paraffini (Ph. G.), bereitet aus 1 Thl. Paraff. solid., 4 Thln. Paraff. liquid., Schmelzpunkt 42,50°, Erstarrungspunkt 41,75°.

5. Ungt. Paraffini, bereitet aus 1 Thl. Paraff. solid., 3 1/2 Thln. Paraff. liquid., Schmelzpunkt 45,00°, Erstarrungspunkt 43,75°.

6. Ungt. Paraffini, bereitet aus 1 Thl. Paraff. solid., 3 Thln. Paraff. liquid., Schmelzpunkt 48,50°, Erstarrungspunkt 47,75°.

7. Ungt. Paraffini, bereitet aus 1 Thl. Paraff. solid., 2 1/2 Thle. Paraff. liquid., Schmelzpunkt 50,50°, Erstarrungspunkt 49,25°.

8. Ungt. Paraffini, bereitet aus 1 Thl. Paraffin. solid., 2 Thle. Paraffin. liquid., Schmelzpunkt 52,75°, Erstarrungspunkt 51,50°.

9. Ungt. Paraffini, bereitet aus 1 Thl. Paraffin. solid., 1 Thle. Paraffin. liquid., Schmelzpunkt 57,50°, Erstarrungspunkt 56,75°.

10. Ungt. Paraffini, bereitet aus 1 Thl. Paraffin. solid., 1/2 Thl. Paraffin. liquid., Schmelzpunkt 67,50°, Erstarrungspunkt 66,50°.

Um annähernd die über 360° liegenden Siedepunktsgrade zu messen, wurden, in Ermangelung von Lufthermometern, an Stelle des Thermometers in dem zur Bestimmung benutzten Refraktionskölbchen ein langes dünnwandiges, mit ein paar Stückchen Zink gefülltes Röhrchen gebracht. Zink schmilzt bei 390—400° und so konnte beziehendlich die Siedetemperatur zwischen 360—390° ermittelt werden. Wurde anstatt Zink metallisches Antimon ver-

wendet, das bei 432° schmilzt, so konnte annähernd die Temperatur des Siedepunktes von 400—432° ermittelt werden, jedoch wurde dies von keinem Paraffinpräparat erreicht.

a) Paraffinum liquidum.

Das Paraff. liquid. von C. Hellfrisch beginnt bei 219° zu sieden, liefert zwischen 284—292° ein Destillat vom spec. Gewicht 0,839, bei 292—350° ein zweites Destillat vom spec. Gewicht 0,843, während der wenig über 360° siedende Rückstand, der ein schwach gelbliches Aussehen und ebenso wie die Destillate einen sehr an Solaröl erinnernden Geruch angenommen hat, ein spec. Gewicht von 0,859, also ein etwas grösseres spec. Gewicht als das ursprüngliche Paraffinum liquidum (0,856) zeigt.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die anderen Paraffina liquida, alle sieden wenig über 360°, nehmen den schon erwähnten Geruch und ein schwach gelbliches Aussehen an und liefern vor dem eigentlichen Sieden ein oder zwei Destillate von geringerem spec. Gewicht als die ursprüngliche Substanz.

So beginnt das Paraffinum liquid. von J. F. Otto bei 224° zu sieden und liefert bei 295—320° ein Destillat vom spec. Gewicht 0,849. Das Paraffinum liquidum von L. Meyer fängt bei 208° an zu sieden, liefert bei 275—280° ein Destillat vom spec. Gewicht 0,840 und bei 300—310° ein zweites Destillat vom spec. Gewicht 0,851.

Das Paraffinum liquidum von Georg Martin beginnt bei 215° zu sieden und liefert bei 292—320° ein Destillat vom spec. Gewicht 0,848.

Ein wesentlich anderes Verhalten zeigt das schwere Paraffinum liquidum von 0,885 spec. Gewicht aus der Fabrik von L. Meyer in St. Johann a/Saar. Dieses Paraffinum liquidum siedet erst bei 400°, ohne vorher irgend welche leichter flüchtige Produkte abzugeben, doch zeigt es beim Erhitzen denselben eigenthümlichen Geruch und färbt sich ebenso gelblich.

b) Paraffinum solidum.

Das Paraffinum solidum von J. F. Otto beginnt bei 238° zu sieden, liefert bei 305—310° ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibendes, schwach gelblich gefärbtes Produkt von 0,800 spec. Gewicht, während der dann noch im Kölbchen bleibende Rück-

stand bei ungefähr 400° siedet, einen an Solaröl erinnernden Geruch zeigt und nach dem Erkalten eine gelblichweisse, im Ansehen dem Paraffinum solidum II von Ujhely ähnliche Masse darstellt, die einen nur wenig höheren Schmelzpunkt als die ursprüngliche Substanz zeigt.

Diese vier letzten Eigenschaften besitzen alle von mir untersuchten Paraffina solida; das Paraffinum solidum von C. Hellfrisch beginnt bei 245° zu sieden und liefert bei 280—300° ein Destillat vom spec. Gewicht 0,842.

Das Paraffinum solidum von L. Meyer fängt bei 235° an zu sieden und liefert erst bei 320° ein Destillat vom spec. Gewicht 0,849.

Das Paraffinum solidum von Georg Martin beginnt bei 239° zu sieden, liefert bei 290—310° ein Destillat vom spec. Gewicht 0,838.

Das Paraffinum solidum I von Ujhely fängt bei 242° an zu sieden und giebt bei 305—315° ein Destillat vom spec. Gewicht 0,845.

c) Vaseline.

Von den verschiedenen Vaselinesorten will ich hier nur die Siedepunktsbestimmungen zweier Sorten, der Chesebrough-Vaseline und der gelben Virginia-Vaseline angeben, da alle ein sehr übereinstimmendes Verhalten zeigen.

Die Chesebrough-Vaseline liefert schon bei 196° dampfförmige Produkte, bei 232—250° ein flüssiges Destillat von 0,812 spec. Gewicht und weiterhin bei 360° ein zweites im äusseren Ansehen dem Ozokerinöl ähnliches d. h. bei +10 bis 12° undurchsichtig werdendes Destillat von 0,826 spec. Gewicht. Eine Temperatur von 400° erreicht der dann bleibende siedende Rückstand nicht.

Die gelbe Virginia-Vaseline beginnt bei 220° zu sieden, liefert bei 285—290° ein flüssiges Destillat vom spec. Gewicht 0,828 und bei 340—350° ein zweites Destillat vom spec. Gewicht 0,835. Der dann bleibende Rückstand siedet zwischen 360—390°.

Alle Vaselinesorten nehmen ebenso wie die Paraffina liquida und solida beim Erhitzen zum Sieden einen an Solaröl erinnernden Geruch an.

Alle Paraffina liquida und solida und noch mehr die Vaselinesorten geben demnach leichter flüchtige Produkte, die bei höherer Temperatur den eigenthümlichen Geruch eines zum Sieden erhitzten Paraffinpräparates besitzen.

Schorlemmer giebt an, dass die normalen Paraffine ein „unentwirrbares Gemisch von isomeren und homologen Paraffinen“ seien.

Hinsichtlich der von der Pharmakopöe angegebenen Prüfung ist zu erwähnen: Die Schwefelsäureprobe bezweckt den Nachweis der dadurch zerstörbaren Substanzen. Die Natriumprobe soll sauerstoffhaltige Produkte erweisen und die neutrale Reaction des zum Auskochen benutzten Weingeistes die Abwesenheit von freier Säure.

Trotz vorsichtigster Prüfung konnte kein der Forderung der Pharmakopöe entsprechendes Präparat gefunden werden. Paraffina liquida von C. Hellfrisch & Co., von Georg Martin, L. Meyer und J. F. Otto ertheilten sämmtlich der Schwefelsäure nach 2—3 Stunden eine schwache, nach 24 Stunden aber stärkere Bräunung, während Paraffin. liquid. selbst keine sichtbare äussere Veränderung erlitten. Das schwere Paraffinum liquidum von L. Meyer von 0,885 spec. Gewicht gab eine ziemlich bedeutende Bräunung der Schwefelsäure und nahm nach 24 Stunden selbst ein gelbliches Aussehen an. Paraffin. solid. von Ujhely & Co., C. Hellfrisch & Co., L. Meyer, Georg Martin und J. F. Otto zeigten durchschnittlich nach zwei Stunden eine Bräunung der Schwefelsäure, nach 24 Stunden stärker hervortretend, während die Paraffina solida selbst ein mehr oder weniger graues, durch Abscheidung verkohlter Theilchen bedingtes Aussehen annahmen. Aehnlich verhielt sich das weisse Ceresin I von Ujhely; das weisse Ceresin II von Ujhely gab schon nach 10 Minuten diejenige Braunfärbung der Schwefelsäure, die bei dem Ceresin I erst nach zwei Stunden eintrat. Das gelbe Ceresin wurde hierbei tiefschwarz gefärbt.

Die weisse Virginia-Vaseline von Georg Martin, die weisse Germania-Vaseline von L. Meyer, die weisse Virginia-Vaseline von C. Hellfrisch & Co. und das mittelst der Otto'schen Präparate bereitete Ungt. Paraffini der Pharmakopöe zeigten durchschnittlich in 1—1$^1/_2$ Stunden eine schwach bräunliche Färbung, nach 24 Stunden viel deutlicher, indem die Vaselinesorten ein mehr oder weniger graues Aussehen annahmen.

Von den gelben Vaselinesorten färbt die österreichische Vaseline die Schwefelsäure in einer halben Stunde tiefbraun, während sie sich selbst schwarzgrau färbt, die gelbe Virginia-Vaseline färbt nach 5 Minuten die Schwefelsäure und sich selbst tiefschwarz, während

die Chesebrough-Vaseline sich und die Schwefelsäure augenblicklich schwärzt.

Was die zweite Probe, die Natriumprobe, anbetrifft, so waren alle von mir untersuchten und im Vorhergehenden erwähnten Paraffina liquida und solida und alle Vaselinesorten in geringem Grade durch sauerstoffhaltige Produkte verunreinigt, da bei allen ohne Ausnahme die blanke Oberfläche des Natriummetalls, wenn auch nur in geringem Maasse, ein mattes Aussehen annahm, obgleich ich bei jedem Versuche die Vorsicht beobachtete, dass ich die betreffende Substanz stets erst 2 — 3 Stunden im Wasserbade erhitzte, um ja alle etwa absorbirt gewesenen Luftbläschen auszutreiben.

Freie Säure, die sich beim Auskochen mittelst Weingeist durch eine Prüfung der Reaction desselben mit blauem Lackmuspapier zu erkennen geben würde, konnte ich in keinem der Präparate nachweisen.

Bezüglich der Schwefelsäureprobe des Paraffinum liquidum und solidum ist viel für und gegen gesprochen worden; Prof. Flückiger ermässigte endlich die Forderung dahin:

„Auf das mehr oder weniger dieser Braunfärbung kommt wenig an, ob dieselbe bei 95° oder bei 65° im Laufe eines Tages oder nach einigen Viertelstunden eintritt, bedeutet nicht viel.“ Dieser Anforderung genügen die meisten Paraffina liquida und solida des Handels, während die Probe der Pharmakopöe zu scharf erscheint, wenn es auch gelang, einige Paraffine so rein darzustellen.

Wie verschreibt man Natrium salicylicum, wenn es sich um längern Gebrauch handelt?

Von Apotheker F. Hellwig, Baruth.

In die Apotheke des Unterzeichneten kam zu Anfang Novembers ein Recept von einem Cölner Arzte, lautend:

R. Natr. salicylic. 20
Syr. flor. Aurantii 30
Aq. destillat. 250
S. Täglich drei bis vier Esslöffel z. nehmen.

Zugleich war auf dem Recepte bemerkt: „Diese Mixtur soll **oft** wiederholt werden, und zwar mit Abwechslung in den Syrupen,

oder es kann auf Wunsch der Patientin das Natr. salicyl. in Oblate oder anderer Form gegeben werden.“ Ich fertigte die Mixtur in dem Glauben an, dass die Repetitionen wohl nicht verlangt werden würden, gab auch noch 10 g in 10 Limousin-Oblaten und 10 g in 10 Gelatine-Kapseln mit. Nach nicht langer Zeit wurde die Mixtur nochmals verlangt. Die Dame liess mir sagen, die grossen Limousin-Kapseln nähmen sich sehr schwer ein,[1] besser die Gelatine-Kapseln, aber das Brennen, das nach der Auflösung der Umhüllung vom Magen aufsteigend bis in den Mund fühlbar sei, wäre doch noch weit unangenehmer, als der fad süsse Nachgeschmack der Lösung, den sie mit den feurigsten Menzer'schen Griechen-Weinen nicht zu unterdrücken im Stande sei. Ich nahm, um mit dem Saft zu wechseln, beim zweiten Male Syr. Cortic. Aurantii. Nach etwa einer Woche verlangte die Dame die 3. Flasche, aber ja mit dem Geschmack der 2. Flasche, und siehe die Dame verlangte nach und nach 7 Flaschen à 20 g Natr. salicylicum. Ich sprach meine verwundernde Hochachtung vor solch seltener Energie aus und erfuhr, das mache sich ganz leicht, wie sie durch Zufall ermittelt hätte. Weil Vino dinette und Maurodaphne den lätschigen Geschmack nicht zu dämpfen vermochten, griff die Dame nach Rum, den der Professor in Cöln auch angerathen hatte, vergriff sich aber und nahm einen Theelöffel voll salzhaltigen Cognacs, der sonst zu Einreibungszwecken diente. Und siehe, diese zugleich salzige und das Cognac-Arom führende Flüssigkeit tilgte schneller, als alle Süssweine etc., den wohlbekannten, widrigen Geschmack. Von da ab hat die Dame nur den Salzcognac nach der Arznei getrunken, und, um sich des ungewöhnten

---

1) Schreiber dieses hat sich schon oft darüber gewundert, dass die Fabrikanten von Oblate-Capseln noch nicht auf den sehr naheliegenden Gedanken gekommen sind, die Form der Oblaten-Capseln den Capsules gelatineuses ähnlich „eiförmig“ zu machen. Nur besonders ausgeweitete Schlünde vermögen die 1 g Chinin haltenden, grossen radförmigen Limousins No. 1 herunter zu bringen. Das deutsche Fabrikat ist zwar nicht ganz so flach, als die Limousin-Capsel, dagegen sind die Ränder breiter und sind sie meist aus dünner, sehr poröser Oblate gearbeitet, so dass die bitteren Stoffe, die darin genommen werden sollen, durchstäuben, was man doch eigentlich nicht beabsichtigt, wenn man ein Medicament in Capseln giebt. Ich glaube, alle Collegen würden es als grossen Fortschritt begrüssen, wenn sich ein Fabrikant darauf legen wollte, eiförmige Capseln aus solider Oblate und mit schmalem Rande darzustellen, kosten diese Art auch das Doppelte der jetzigen recht unvollkommenen Oblaten-Capseln.

Brennens im Munde, nach dem Cognac, bald zu erwehren, ein Stückchen guten Cacaos nachgegessen. Auf die Weise verbrauchte sie in 2 Monaten 150 g des salicylsauren Natriums und meint, wenn der Cölner Arzt noch weiteres Einnehmen für gut finde, sie bereit sei nochmals ein Quantum, wie das obige zu nehmen, da sie sich recht wohl darnach fühle.

Verf., der leider eine reiche Erfahrung hinter sich hat im Einnehmen von Salicylsäure, hat sich selbst davon überzeugt, dass

1) der Syr. Cortic. Aurantii der einzig geeignete Saft ist, um den widerlichen Geschmack des Mittels erträglicher zu machen, und

2) dass Salz-haltiger Cognac besser, als alles andere, den anhalhaltend süsslich, ekelhaften Nachgeschmack zu tilgen im Stande ist. Er bittet seine Collegen, die gleich ihm an rheumatischen Anwandlungen leiden, sich von der Richtigkeit des Mitgetheilten überzeugen zu wollen.

Zur Prüfung des Bittermandelwassers.

Von Dr. W. Kubel, Apotheker.

Ein sehr brauchbares Magnesiapräparat für die Prüfung des Bittermandelwassers erhält man schnell auf folgende Weise.

25 g reine verdünnte Essigsäure werden in einem passenden Schälchen oder Kölbchen mit etwa 100 g destillirtem Wasser versetzt, 10 g möglichst chlorfreie gebrannte Magnesia zugefügt (ein geringer Kohlensäuregehalt schadet hierbei nicht), und unter Umrühren die Milch zum Kochen erhitzt. Nach wenigen Minuten hat sich die nicht gelöste Magnesia in ein schleimiges Hydrat verwandelt, wodurch die Mischung breiartig wird. Man fügt soviel Wasser hinzu, dass das Gewicht der Mischung etwa 150 g beträgt und bewahrt sie in einem nicht zu enghalsigen Gefässe, welches durch Glas- oder Korkstöpsel zu schliessen ist, auf. Das Präparat ist eine alkalisch reagirende Lösung von basisch essigsaurer Magnesia mit darin suspendirtem Magnesiahydrat und enthält vom letzteren etwa 7 Proc. Die Prüfung des Bittermandelwassers mit Hilfe dieses Magnesiapräparates, das vor dem Gebrauche kräftig umzuschütteln ist, geht sehr schnell vor sich, und beruht die schnelle Wirkung gewiss mit auf dem Gehalte an gelöstem basischen Magnesiumacetat. Da die gebrannte Magnesia meist nicht ganz chlorfrei ist, so kann man dieselbe vorher auswaschen, oder aber, was immer zu empfehlen ist, auch bei dem

Präparate der Pharmakopöe, man bestimmt ein für alle Male, wie viel Silberlösung bei Anwendung von reinem Wasser und einer bestimmten Menge des Magnesiapräparates nöthig ist bis zum Eintritt der charakteristischen Färbung. Von obigem Magnesiapräparate reichen 27 Tropfen für jede Prüfung des Bittermandelwassers aus. Dieselbe Menge, mit 50 g reinem Wasser verdünnt, gebrauchte 0,1 ccm Silberlösung zur Hervorrufung einer sehr deutlichen Färbung, und wird diese Menge bei der Prüfung des Bittermandelwassers von der verbrauchten Silberlösung in Abrechnung gebracht.

Dieses Magnesiapräparat, chlorfrei, eignet sich auch besser, wie kohlensaurer Kalk oder Baryt, zum Neutralisiren mancher sauren Flüssigkeiten; um deren Chlorgehalt in neutraler Lösung durch Silberlösung bestimmen zu können, so wurde der Gehalt einer verdünnten Salzsäure nach dem Neutralisiren durch das Präparat, wobei ein Ueberschuss ohne Nachtheil ist, durch Silberlösung sehr genau festgestellt.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Ueber einige Derivate des Santonins berichtet V. Villavechia.

1) Photosantonsäure. Die Säure bildet sich in geringen Mengen in den alkoholischen, in grösseren in den essigsauren Lösungen des Santonins, am besten wenn letztere wochenlang den Wirkungen des Lichtes ausgesetzt werden. Die Flüssigkeit wird bis zur Syrupdicke eingedampft, mit Wasser gewaschen und mit einer lauwarmen Sodalösung behandelt. Die harzige Substanz löst sich nicht vollständig in der alkalischen Flüssigkeit; der ungelöste Rückstand wird in Alkohol gelöst und krystallisirt beim Verdunsten desselben in bei 182—183° schmelzenden Prismen von der Zusammensetzung $C^{17}H^{22}O^5$ aus, was einem Molecül Santonin plus einem Mol. Essigsäure entspricht. Verf. wird diese Verbindung noch näher studiren. Die alkalische Lösung dagegen scheidet auf Zusatz von Salzsäure Photosantonsäure aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose Prismen bildet. Sie verliert bei 100° ein Mol. H^2O und hat dann die Zusammensetzung $C^{15}H^{20}O^4$. Aus der Zusammensetzung der Salze der Photosantonsäure ergiebt sich, dass dieses Mol. Wasser kein integrirender Bestandtheil der Säure ist, letztere also die Formel $C^{15}H^{20}O^4 + H^2O$ hat.

2) Photosantonin. Wird eine alkoholische Lösung von Santonin behandelt, wie oben beschrieben, so ist aus der alkalischen Lösung ebenfalls die Photosantonsäure durch HCl zu fällen, wohingegen durch Auflösen des im Carbonat unlöslichen Theiles in Aether tafelförmige Krystalle der Formel $C^{17}H^{24}O^4$ erhalten werden. Diese Verbindung ist der Aethyläther der Photosantonsäure $= C^{15}H^{19}(C^2H^5)O^4$ oder Photosantonin. (*Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2859.*)

Ueber den Bromgehalt des Meerwassers gehen die älteren Angaben sehr aus einander. Aus Emil Berglund's neuen Bestimmungen ergiebt sich nunmehr, dass die älteren Bestimmungen im allgemeinen viel zu hoch ausgefallen sind und dass der relative Bromgehalt des Meerwassers — auf je 100 g Chlor — überall ungefähr derselbe ist. Es ergaben sich im Durchschnitt etwa 340 Millig. Brom auf je 100 g Chlor. (*Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2888.*)

Doppelsalze des Eisenchlorids mit anderen Metallchloriden stellte G. Neumann dar, indem er unter Erwärmen in rauchender Salzsäure Fe^2Cl^6 löste, in die heisse Lösung das andere Metallchlorid eintrug und durch Glaswolle filtrirte. Nach dem Erkalten krystallisirte die gewünschte Verbindung sofort schön heraus. Verf. konnte auf diese Weise Doppelsalze des Eisenchlorids mit den Chloriden des Kaliums, Ammoniums, Rubidiums, Magnesiums und Berylliums erhalten.

Das Kaliumsalz $Fe^2Cl^6 \, 4KCl + 2H^2O$ bildet rothbraune Octaëder und Rhombendodekaëder.

$Fe^2Cl^6 \, 4NH^4Cl + 2H^2O$ bildet prächtig granatrothe Krystalle. Das analog zusammengesetzte Rubidiumsalz besteht aus mikroskopisch kleinen gelben Krystallen.

Das Magnesiumsalz $Fe^2Cl^6 \, 2MgCl^2 + 2H^2O$ ist hygroskopisch und bildet grosse braungelbe Krystalle, während das entsprechend zusammengesetzte Rubidiumsalz in kleinen orangegelben Krystallen sich ausscheidet. (*Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2890.*)

Verhalten des Kohlenoxyds zu Wasser bei hoher Temperatur. — Aus den Untersuchungen von Alex. Naumann und Carl Pistor ergiebt sich, dass eine Wechselwirkung zwischen Kohlenoxyd und Wasser bis zu ungefähr 560° nicht nachweisbar ist; bei ungefähr 600° waren 2 Proc., bei ungefähr 900° waren 8 Proc. und bei ca. 954° waren 10,5 Proc. des Kohlenoxyds verwandelt worden. (*Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2894.*)

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Santonin studirte Br. Pawlewski. Je nachdem 1 oder 2 Mol. PCl^5 auf 1 Mol. Santonin unter Erwärmen am Rückflusskühler einwirken gelassen wurde, erhielt er Santoninderivate, in denen ein resp. zwei Hydroxyle des Santonins durch Chlor ersetzt waren. Die Reactionen verlaufen also nach den Gleichungen:

$$C^{15}H^{18}O^3 + PCl^5 = C^{15}H^{17}ClO^2 + POCl^3 + HCl;$$
$$C^{15}H^{18}O^3 + 2PCl^5 = C^{15}H^{16}Cl^2O + 2POCl^3 + 2HCl.$$

Das Santonin lässt sich demnach betrachten als $C^{15}H^{16}(OH)^2O$.

$C^{15}H^{17}ClO^2$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen farblosen Krystallen, die bei 125° schmelzen. Das andere Derivat krystallisirt aus Benzol in kleinen bei 182° schmelzenden Krystallen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2900.*)

Reduction des Nicotins. — A. Liebrecht unterwarf Nicotin der Reduction mittelst Natrium und Alkohol. Das Reactionsprodukt wurde, nach Zersetzung des gebildeten Natriumalkoholats durch Wasser, mit Wasserdämpfen abdestillirt und durch Neutralisiren des Destillats mit Salzsäure und Eindampfen das salzsaure Salz der Base $C^{10}H^{20}N^2$ erhalten. Die freie Base bildet ein Oel, welches später krystallinisch erstarrt. Es haben sich also 6 Atome Wasserstoff zum Nicotin hinzuaddirt und der entstandene Körper verhält sich zum Piperidin, wie das Dipyridyl zum Pyridin

$$C^{10}H^{20}N^2 : C^5H^{11}N; \; C^{10}H^8N^2 : C^5H^5N.$$

(*Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2969.*)

Die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Kürbiskeimlinge unterwarf E. Schulze einem eingehenden Studium. In den Keimlingen finden sich Glutamin, Asparagin, Leucin, Tyrosin, Vernin, Xanthinkörper, Ammoniaksalze und Nitrate. Von diesen Substanzen können vier, nämlich Glutamin, Aspara-

gin, Leucin und Tyrosin mit grosser Wahrscheinlichkeit für Produkte des mit dem Keimungsvorgang verbundenen Zerfalls von Eiweissmolekülen erklärt werden; denn die beiden letzteren Körper und die den ersten entsprechenden Amidosäuren werden ja bei der Spaltung der Eiweisskörper ausserhalb des Organismus stets erhalten. Die Xanthinkörper können für Zersetzungsprodukte der Nucleïne angesehen werden, während sich über den Ursprung der Ammoniaksalze und Nitrate zur Zeit etwas Bestimmtes nicht sagen lässt. (*Journ. prakt. Chem. 32, 433.*)

Zur Kenntniss der Knallsäure. — Während verdünnte Säuren auf die Fulminate in der Kälte nur äusserst schwierig einwirken, in der Wärme jedoch oder bei Anwendung concentrirter Säuren Hydroxylamin bilden, wird nach L. Scholvien durch die Einwirkung verdünnter Säuren auf lösliche Knallsäuresalze direct die freie Knallsäure ausgeschieden, so z. B. aus einer Lösung von Knallnatrium mittels verdünnter Schwefelsäure. Das Knallnatrium stellt man sich dar durch Umsetzen von Knallquecksilber durch Natriumamalgam. In der ätherischen Lösung wurde die freie Knallsäure durch Darstellung ihres Silbersalzes constatirt. Sie ist jedoch unbeständig und zersetzt sich in der ätherischen Lösung nach kurzer Zeit in zwei Säuren, welche mit ihr die gleiche empirische Zusammensetzung haben.

Die eine dieser Säuren, die Isocyanursäure $C^3N^3O^3H^3 + 3H^2O$, krystallisirt in schönen, geruchlosen Nadeln; aus Aether krystallisirt sie wasserfrei. Sie giebt in wässriger Lösung mit Silbernitrat einen prachtvoll zinnoberrothen, mit Kupfersulfat einen dunkelgrünen Niederschlag und liefert 3 Reihen von Salzen mit resp. 1, 2 und 3 Atomen Metall. Bei längerer Aufbewahrung geht die wasserhaltige Säure in die isomere einbasische β-Isofulminursäure $2C^3N^3O^3H^3 + 5H^2O$ über.

Das zweite Zersetzungsprodukt der Knallsäure, die Isocyanilsäure liefert unbeständige Salze und krystallisirt in schönen weissen, glänzenden Nadeln von der Zusammensetzung HCNO. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und giebt direct mit Silbernitrat keinen Niederschlag, wohl aber auf Zusatz von Ammoniak. (*Journ. prakt. Chem. 32, 461.*)

Neue Methode zur Bestimmung des Phosphors in Roheisen und Stahl. — Zur Zeit ist die Molybdänmethode in allen Laboratorien im Gebrauch, da alle anderen bisher bekannt gegebenen Methoden erstere weder durch Einfachheit und schnelle Ausführung, noch durch Genauigkeit übertreffen. Doch auch die Molybdänmethode ist verhältnissmässig umständlich und zeitraubend und soll nachstehendes Verfahren von W. Kalmann bei gleicher Genauigkeit rascher und bequemer zum Ziele führen:

Man wägt je nach dem Phosphorgehalte der Probe 1—10 g derselben in einem Platintiegel ab, mengt mit ca. der ein- bis zweifachen Menge eines Gemisches aus 2 Theilen gebrannter Magnesia und 1 Theile Natriumkaliumcarbonats, erhitzt auf einem Bunsenbrenner zuerst im geschlossenen, sodann im schief gelegten offenen Tiegel und rührt hierbei mehrmals (etwa alle 10 Minuten) mit einem Platinspatel um.

Nach dem Erkalten bringt man die pulverige Masse in ein Becherglas und laugt mit überschüssiger Citronensäurelösung unter Erwärmen aus. Man filtrirt nun und wäscht zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter mit einer einprocentigen Citronensäurelösung aus, bis eine Probe des Filtrat mit Chlorammonium und Ammniak auch nach einigem Stehen keine Trübung mehr zeigt.

Man versetzt dann das Filtrat mit Salmiaklösung und darauf mit ca. einem Viertel seines Volumens mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit und rührt einige Zeit mit einem Glasstabe um. Den Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat lässt man klar absetzen, filtrirt ihn ab, löst ihn in Salzsäure und fällt ihn von neuem mit Ammoniak. Das Ammoniummagnesiumphosphat fällt nunmehr grobkrystallinisch aus, kann schon nach einer

halben bis einer Stunde abfiltrirt werden und wird dann als Magnesiumpyrophosphat in bekannter Weise bestimmt. (*Monatsh. für Chemie 6, 818.*)

Ueber Strychninuntersuchungen berichten W. F. Loebisch und P. Schoop. Nitrostrychnin $C^{21}H^{21}(NO^2)N^2O^2$ erhielten sie glatt und quantitativ durch Eintragen von wasserfreiem Strychninnitrat in kleinen Portionen in englische Schwefelsäure, wobei die stattfindende Erwärmung des Gemisches durch Kühlung dergestalt geregelt wurde, dass die Temperatur nicht über 20° stieg. Nachdem das Gemisch 8 Tage lang bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde es in kaltes Wasser gegossen und die klare, hellgelbe Lösung mit Ammoniak neutralisirt. Die hierbei ausgeschiedene Nitrobase wurde abfiltrirt, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und stellte ein citrongelbes Pulver dar. Durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol erhält man das Nitrostrychnin in farblosen bis hellgelben Blättchen, welche bei 225° schmelzen. Das Nitrostrychnin ist eine ebenso starke Base wie das Strychnin selbst und bildet mit fast allen Säuren gut krystallisirende Salze. Versetzt man die stark salzsaure Lösung des Nitrostrychnins mit Stanniol, so wird dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Amidostrychnin reducirt. Das Amidostrychnin $C^{21}H^{21}(NH^2)N^2O^2$ krystallisirt aus heissem, absolutem Alkohol in kleinen, harten, würfelförmigen Krystallen, schmilzt bei 275°, ist in Wasser unlöslich und ist eine zweisäurige Base, welche gut krystallisirende Salze bildet. Bei Versuchen mit Fröschen ergab sich, dass das Nitrostrychnin langsamer als Strychnin wirkt, zuerst Lähmung der Hinterbeine zeigt und erst bei stärkeren Gaben Streckkrämpfe bewirkt. Amidostrychnin erzeugt zuerst Schlafsucht, nach längerer Pause schliesslich Streckkrämpfe. (*Monatsh. für Chemie 6, 844.*) *C. J.*

Vom Auslande.

Ueber die Brodbildung hat Balland eine sehr ausführliche, mit vielen Hunderten von Einzelversuchen belegte Studie veröffentlicht, deren Ergebnisse sich in kurzen Worten zusammenfassen lassen. Hiernach wird die Brodgährung durch das natürliche Getreideferment hervorgebracht und es findet während derselben eine von Weingeist- und Kohlensäurebildung begleitete Umwandlung von Kleber und Stärkmehl statt. Gleich im Beginn der Brodgährung nimmt der Kleber Wasser auf und ertheilt durch seine grosse Zähigkeit dem Brodteig den Zusammenhalt. Er bildet gewissermaassen ein durch den ganzen Teig geflochtenes bewegliches Netz, in dessen Maschen die bei der Gährung auftretenden Gase festgehalten werden. Beim späteren Erhärten im Backofen ist es wieder dieses Klebernetz, welches dem Brod seine definitive Form wahrt. Es kommt daher alles darauf an, den Moment richtig zu erfassen, in welchem der Kleber in Teig und Vorteig das Maximum seiner Zähigkeit erreicht hat, da dieselbe von da ab sich vermindert und einem mehr flüssigen Zustande Platz macht. Jeder Versuch, die Wasseraufnahme des Klebers künstlich zu beschleunigen, schädigt die Qualität. Ebenso wenig vermag man ohne Hefe durch künstliche gasbildende Mittel ein gutes Brod zu erzielen. Der beim Backen des Brodes stattfindende Wasserverlust betrifft nur die Kruste, während die Krume nach dem Backen genau denselben Wassergehalt zeigt, wie vorher. Während des Backens nimmt der Zuckergehalt zu, der Gehalt an Fett ab. Die Volumvergrösserung im Ofen ist durch den entstehenden Wasserdampf, sowie durch Kohlensäure veranlasst. Das französische Armeebrod besteht zu 1 Gewichtstheil aus Kruste und zu 2 Thln. aus Krume. Dasselbe enthält neben Stärkmehl in 100 Theilen 39 Thle. Wasser, 0,15 Thle. Säure, 9 Thle. Stickstoffsubstanz, 0,65 Thle. Fett, 1,8 Thle. Zucker, 0,5 Thle. Cellulose und 0,9 Thle. Aschensubstanz. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tome XII. p. 103.*)

Die Wirkungsweise der Cyangifte ist von Giacosa studirt worden. Vom chemischen Gesichtspunkte fasst er dieselben in eine einzige Gruppe,

diejenige der Isocyanüre oder Carbilamine zusammen, welche sich mit der pharmakologischen Gruppe der Respirationsgifte deckt. Es bleibt noch durch weitere Versuche die Richtigkeit der Hypothese festzustellen, nach welcher der toxische Effect dieser Carbilamine auf eine Abspaltung von Kohlenoxyd zurückzuführen und damit als eine indirecte Kohlenoxydvergiftung aufzufassen wäre. Sollte sich letzte Auffassung auch nicht als zulässig herausstellen, so müsste doch immerhin als nähere Ursache der giftigen Wirkung jener Körper eine Zersetzung der Carbilamine unter dem Einflusse der alkalischen Flüssigkeiten des Organismus angenommen werden, eine Reaction, welche zu einer auf das Respirationscentrum toxisch wirkenden Substanz führt, und die Carbilamine scharf von den Nitrilen unterscheidet. (*Ann. Chim. med. farm. 1885. Agosto. pag. 97.*)

Arum italicum, dessen Genuss unlängst drei junge Leute heftig erkranken liess, ist von Spica und Biscaro auf seinen schädlichen Bestandtheil untersucht und dabei als solcher das in ziemlicher Menge vorhandene Saponin erkannt worden. (*Ann. Chim. med. farm. 1885. Agosto. pag. 92.*)

Piscidin ist nach Experimenten von Pellacani derjenige Bestandtheil von Piscidia Erythrina, welchem die hypnotische Wirkung dieser Pflanze und ihrer Auszüge zuzuschreiben ist, obgleich sich derselbe nur zu $^1/_2$ Procent in jener findet. Die schlafmachende Wirkung dieses Mittels zeichnet sich vor derjenigen mancher anderen dadurch vortheilhaft aus, dass dieselbe eine durchaus limitirte ist, so dass ausser den Gehirnhemisphären kein anderer physiologischer Apparat influirt und in Folge dessen ein dem physiologischen ähnlicher Schlaf erzielt wird. Das Piscidin, $C^{29}H^{24}O^{8}$, nach einer der zur Darstellung der Alkaloïde gebräuchlichen Methode aus der Rinde bereitet, enthält noch Harz beigemengt, von welchem es durch mehrmalige Umkrystallisation des salzsauren Salzes befreit wird. (*Ann. Chim. med. farm. 1885. Agosto. p. 78.*)

Paraldehyd und Morphium sind bezüglich ihres therapeutischen Effects bei gleichzeitiger Darreichung von Cervello und Valenti studirt worden. Sie fanden, dass diese Combination ein sehr kräftiges Hypnoticum darstellt, ohne dabei die Functionen der Repiration und Circulation herabzusetzen. Auf das Herz wirkt sie tonisch und zeigt überhaupt alle Vorzüge, welche aus der Vereinigung eines vorwiegend hypnotisch und eines vorwiegend schmerzstillend wirkenden Mittels resultiren müssen, so dass sie in einer Reihe von pathologischen Zuständen Verwendung finden kann, in welchen weder der eine noch der andere ihrer beiden Bestandtheile für sich allein am Platze wäre. (*Ann. Chim. med. farm. 1885. Agosto. pag. 65.*)

Eine Untersuchung gefälschter Spielkarten hatte Yvon auszuführen, wobei es sich um die Entscheidung der Frage handelte, ob die gestempelten Spiele, bevor sie auf den Spieltisch gelegt wurden, schon geöffnet gewesen seien, so dass eine betrügerische Kenntlichmachung der einzelnen Karten vorgenommen werden könnte. Nachdem constatirt war, dass die betreffende Spielkartenfabrik die einzelnen gestempelten Packets nur mittelst Mehlkleister verschliesst, und nachdem ferner an dem Orte des Delictes sich Gläser mit Gummischleim vorgefunden hatten, gelang der erforderliche Nachweis der stattgehabten vorherigen Oeffnung des bei Beginn des betreffenden Spieles scheinbar noch unberührt aufgelegten Packets Karten dadurch, dass man den unter den Tisch geworfenen Umschlag auf einer Jodlösung schwimmen liess. Nach der Abnahme zeigten sich auf dem weiss gebliebenen Papier die mit Stärkekleister beschriebenen Stellen gebläut, auf diesen Stellen aber wieder einzelne weiss gebliebene Flecken, entsprechend dem dort nachträglich aufgestrichenen Gummi, welches einen das Stärkemehl vor der Jodeinwirkung schützenden Ueberzug gebildet hatte. Der hieraus gezogene Schluss

fand seine volle Bestätigung durch Nachahmung der präsumirten Manipulation. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tome XII. pag. 342.*)

Quecksilbertannate existiren sowohl als Mercuro- wie auch als Mercuriverbindungen. Ersteren hat die Medicin wegen ihrer milderen Wirkung den Vorzug gegeben. Dieselben müssen also frei von letzteren hergestellt werden. Dieser Bedingung ist schwer zu genügen, wenn man sich zur Herstellung des Mercurotannats der Fällung einer wenn auch mit allen Cautelen bereiteten Lösung von Mercuronitrat durch Tannin oder Natriumtannat bedient, da hierbei immer etwas Oxyd mit niederfällt. Ein weit reineres Produkt soll nach Castholaz mit Verwendung von Mercuroacetat zu erzielen sein. Dieses wird in heissem Wasser mit oder ohne Zusatz von etwas Glucose aufgelöst und das auf 50° abgekühlte Filtrat in einen Ueberschuss von klarer, kalter Tanninlösung gegossen. Der graue, gelatineuse Niederschlag wird gewaschen, gepresst und bei niederer Temperatur getrocknet, wobei er eine dunklere Farbe annimmt, an Wasser Tannin abgiebt und in Säuren nur theilweise löslich ist. Das Präparat wird in Pillen — oder Pulverform in der Menge von 0,05 — 0,1g pro dosi gegeben.

Das ziegelroth ausfallende beim Trocknen gelbroth werdende Mercuritannat wird durch Präcipitation der Lösungen, am besten der weingeistigen von Mercuri-Nitrat oder Acetat mit einer ebensolchen Tanninlösung gewonnen. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tom. XII. pag. 352.*)

Ueber Quassin. — Seit Wiggers, welcher für diesen Körper die Formel $C^{10}H^{12}O^{3}$ angegeben hatte, ist derselbe wenig mehr untersucht worden. Oliveri und Denaro haben ihn jetzt krystallisirt erhalten, indem sie den heiss bereiteten und mässig eingeengten wässerigen Quassiaauszug nach der Filtration in der Kälte mit Tannin fällten, den gewaschenen und noch feucht mit Bleicarbonat gemengten Niederschlag trockneten, im Rückflusskühler mit Weingeist erschöpften und aus dem Auszuge nach Abdestilliren des Alkohols durch Abkühlen die noch mit Harz verunreinigte Substanz zur Abscheidung brachten, worauf solche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wurde. Das so erhaltene krystallisirte Quassin schmilzt bei 210°, ist leichtlöslich in Weingeist, Chloroform und Essigsäure, wenig in Aether und heissem Wasser. Die Ausbeute bei der Darstellung beträgt 0,03 Proc. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{32}H^{44}O^{10}$. Mit verdünnter Schwefelsäure geht es in das Anhydrid Quassid, $C^{32}H^{42}O^{9}$, über, aus welchem beim Kochen mit Wasser das Quassin regenerirt wird. Seiner Constitution nach wäre letzteres als der Methyläther der Quassiasäure aufzufassen. (*Gazz. chim. ital. p. Bull. soc. chim. Par. 1885. Tome 44. p. 302.*)

Bildung von Anilinfarben auf den Stoffen. — Wenn man ein mit Fuchsin gefärbtes Stück Baumwollenzeug im zugeschmolzenen Rohr mit Methylalkohol und Jodmethyl erwärmt, so entsteht nach der Beobachtung von Margary erst eine violette, dann eine grüne Färbung, indem sich zuerst Trimethylrosanilin und aus diesem durch Aufnahme von $CH^{3}J$ Methylgrün bildet. Wird der mit Fuchsin gefärbte Stoff mit Anilin erhitzt, so tritt Blaufärbung erst ein, wenn man Benzoësäure zusetzt, wo dann die Bildung von Triphenylrosanilin auf der Faser stattfindet. Will man das auf der Baumwolle fixirte Blau seiner allgemeinen Art nach erkennen, so behandelt man mit Eisenchlorid, wobei Methylenblau, Anilinblau und Diphenylaminblau unverändert bleiben, während Indigo entfärbt wird und Indulin schwärzlich-grau erscheint. (*Gazz. chim. ital. p. Bull. soc. chim. Par. 1885. Tome 44. pag. 273.*)

Einige neue Wismuthverbindungen hat Cavazzi hergestellt. Neutrales Wismuthcitrat, $BiC^{6}H^{5}O^{7}$, wird erhalten durch fortgesetztes Kochen von gepulvertem Wismuthnitrat mit gleichviel in Wasser gelöster Citronensäure, wobei es sich in weissen Körnern ausscheidet, welche durch

Kochen mit einer verdünnten Lösung von Citronensäure und Waschen mit kaltem Wasser gereinigt werden.

Das basische Wismuthoitrat, $BiC^6H^5O^7 . 4BiO^3H^3$, erhält man durch Erwärmen des durch Auflösen obigen neutralen Citrats in Ammoniak gewonnenen Wismuthammoniumcitrats.

Basisches Wismuthposphat, $2BiPO^4 . 3Bi^2O^3$, entsteht, wenn man eine verdünnte ammoniakalische Lösung von 6 g Wismuthcitrat tropfenweise in eine Lösung von 10 g Natriumphosphat in 100 g Wasser und 48 g Ammoniakflüssigkeit bringt, und bildet einen weissen, nicht in Wasser, dagegen in Salzsäure löslichen Niederschlag.

Basisches Wismutharseniat, $2BiAsO^4 . 3Bi^2O^3$, zeigt ganz ähnliche Eigenschaften und wird auch in entsprechender Weise gewonnen, wenn statt Natriumphosphat Natriumarseniat verwendet wird. (*Gazz. chim. ital. p. Bull. Soc. chim. Par. 1885. Tome 44. pag. 261.*)

Wasser aus Knallgas sollte sich nach Angabe verschiedener Autoren auch ohne Intervention einer Flamme und damit zusammenhängender Explosion langsam und in kleinen Mengen bilden. Ricciardi fand das Gegentheil. Er überliess electrolytisch gewonnenes Knallgas sich selbst ein Jahr lang und zwar sowohl im directen Sonnenlicht, als auch im diffusen Licht und völlig im Dunkeln. In keinem dieser drei Fälle hatte sich nach der bezeichneten Zeit auch nur eine Spur Wasser gebildet. (*Gazz. chim. ital. p. Bull. soc. chim. Par. 1885. Tome 44. pag. 259.*)

Chinologisches. — In einigen, mehr polemisch gehaltenen Veröffentlichungen führt de Vrij den Nachweis, dass die Asche von 100 g Succirubra-Chinarinde zur Sättigung 52 ccm Normalsalzsäure verbraucht, und ferner, dass beim Ausziehen von dieser Rinde mit angesäuertem Wasser 11,4 ccm jener Säure von den Aschenbestandtheilen in Beschlag genommen werden. Endlich weist er auf das Entschiedenste die Behauptung zurück, dass beim Behandeln der Chinarinden mit Säuren ein Theil der Alkaloïde, welcher bis zu 50 Proc. steige, verloren gehe. — In holländisch Ostindien sind in den Chinaplantagen neuerdings auch Versuche mit der Cultivirung einer hybriden Form von Cinchona succirubra und Ledgeriana gemacht worden, welche nach Mittheilung von van Romunde ein sehr befriedigendes Resultat in einer über 11 Proc. Chinin enthaltenden Rinde geliefert haben. Der Gesammtbestand an Chinabäumen in den holländischen Plantagen auf Java beträgt jetzt nahezu 3 Millionen Stück. (*Niew Tijdschrift Pharm. Nederl. Oct. 1885. pag. 305.*)

Eine neue Magnesiaindustrie möchte Schlösing ins Leben gerufen wissen, indem die Magnesia direct dem Meerwasser entnommen wird. Letzteres wird mit Kalk versetzt, wodurch die Magnesia als Hydroxyd gefällt wird und sich innerhalb 24 Stunden so weit absetzt, dass $^9/_{10}$ des Meerwassers abgegossen werden können. Der Magnesiaschlamm wird nun in flachen Becken mit Sandboden der Austrocknung überlassen, wobei mehrere Centimeter dicke Krusten von Magnesiahydrat hinterbleiben, welche noch etwa 8 Proc. Seesalz enthalten, das ihnen durch mehrtägiges Liegenlassen in süssem Wasser ohne Beeinträchtigung der Form entzogen werden kann. Beim Rothglühen verliert das Hydrat sein Wasser und mit ihm die Cohäsion, bei Weissgluth vermindert es sein Volumen auf die Hälfte und nimmt dabei eine grosse Härte an. Werden gleiche Volumtheile der zur Rothgluth und der zur Weissgluth erhitzten Magnesia einem sehr starken Drucke unterworfen, so erhält man Steine von sehr grosser Festigkeit, welche zu Bauzwecken empfohlen werden und billig herstellbar sein sollen. (Würde nicht die Kohlensäure der Luft mit der Zeit diesem Materiale gefährlich werden? D. Ref.) (*Ac. d. scienc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tom. XII. pag. 404.*)

Zur Bereitung von Guaranin geben Rochefontaine und Gosset folgende Vorschrift: Man mischt 5 g Guaranapulver mit 1 g gebrannter Magnesia und befeuchtet das Ganze mit Wasser. Der nach 24 Stunden roth gewordene Teig wird auf dreimal mit 40 g kochendem Chloroform ausgezogen, vom Auszuge das Chloroform abdestillirt und der Rückstand in kochendem Wasser aufgenommen. Man lässt das Filtrat über Schwefelsäure verdunsten und erhält durch mehrmaliges Umkrystallisiren sehr schöne farblose, seidenglänzende Krystalle und zwar in der Menge von etwa 4,5 Proc. des verwendeten Rohstoffs. (*Journ. de conn. med. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tome XII. pag. 397.*)

Arsen in lothringischen Weinen, welche mit Stärkesyrup gallisirt waren, der seinestheils offenbar mit der rohen arsenhaltigen Schwefelsäure bereitet wurde, ist von Guyot regelmässig in der Menge von 0,000723 g im Liter nachgewiesen worden, so dass also ein Arbeiter, welcher täglich zwei Liter von jenem Getränk erhält, damit im Jahre über 0,5 g Arsen zu sich nimmt. Der Genannte giebt zwar, und sehr mit Recht, zu, dass schädliche Folgen für die Gesundheit hiervon nicht zu besorgen seien, meint aber, dass bei der bekannten Localisation des Arsens in bestimmten Organen doch in criminellen Fällen eine Irreführung des Gerichtschemikers hieraus resultiren könne. (Ist denn auch berechnet worden, wie viel Arsen der Arbeiter im Jahre durch die Gesammtsumme seiner anderen Nahrungsmittel zu sich nimmt? D. Ref.) (*Rép. Pharm. par Journ. de Pharm. et de Chim. Tome XII. pag. 394.*)

Die Reinigung des Anilins, sei es ein ursprünglich reines, durch Contact mit der Luft gebräuntes Präparat oder die tief dunkle gewöhnliche Handelssorte, lässt sich nach Hugounenq leicht durch kurz dauerndes Einleiten von Schwefelwasserstoff erreichen, wobei schon nach wenigen Minuten vollkommene Durchsichtigkeit der hell bernsteingelb gewordenen Flüssigkeit eintritt. Wahrscheinlich geht dabei eine Reduction der durch Oxydation aus dem Anilin entstandenen harzigen Producte vor sich, während das Anilin selbst nur sehr schwer durch Schwefelwasserstoff angegriffen wird, welcher davon auch nur in sehr geringem Verhältniss gelöst wird. Der Versuch, auch das dunkle Toluïdin nach dieser Methode aufzuhellen, misslang. (*Un. pharm. par Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tom. XII. pag. 393.*)

Zur Trennung der Halogene empfiehlt Causse folgendes demjenigen von Personne nachgebildetes Verfahren: Zu einer bei niederer Temperatur gesättigten wässerigen Lösung von schwefeliger Säure bringt man Kupferdrehspäne, bis nach einigen Wochen die Flüssigkeit eine blaue Farbe angenommen hat, aber noch frei schwefelige Säure vorhanden ist. Hat man nun die Alkaliverbindungen von Chlor, Brom, Jod in gemeinschaftlicher Lösung, so wird von vorbeschriebener Kupferlösung solange tropfenweise zugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Derselbe besteht aus weissem Kupferjodür, welches sich leicht auf einem Filter sammeln, auswaschen und zur Identificirung des Jodes weiterhin verwenden lässt, während in dem Filtrat nach annähernder Neutralisation beim Kochen sich Bromkupfer abscheidet und das nunmehrige Filtrat zum Nachweise von Chlor in der bekannten Weise benutzt wird. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tome XII. pag. 391.*)

Künstliche Milch hat Chickkoff dargestellt oder ist wenigstens der Darstellung eines derselben ganz entsprechenden Gemenges sehr nahe gekommen. Wenn man Fett mit seinem halben Gewicht Aetzkali, in einer mässigen Menge Wasser gelöst, kurze Zeit im Sieden erhält, so löst sich zunächst das Fett auf, ohne dass eine eigentliche mit Glycerinabscheidung verbundene Seifenbildung schon stattgefunden hätte, weshalb man auch durch einen Säureüberschuss das Fett mit seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder abscheiden kann, denen sich jedoch zwei neue zugesellt haben: Löslichkeit

in Alkohol und Verbindungsfähigkeit mit den Alkalien. Wenn von jenem Produkt, welches wir der Kürze wegen Halbseife nennen wollen, eine auch nur kleine Menge gewöhnlichem Fette zugesetzt wird, so erhält dieses dadurch die Fähigkeit, auch mit sehr verdünnten Lösungen von Alkalicarbonaten eine vollständige Emulsion zu bilden. Einer solchen Emulsion sollen noch die Phosphate von Kalk und Magnesia, sowie eine gewisse Menge zuvor mit sehr wenig Ammon verriebenen Caseïns, ferner eine mit Salzsäure und Albumin versetzte Zuckerlösung zugegeben werden. Damit mit dieser Kunstmilch Bildung von Rahm, Butterung durch Schlagen und Dickwerden bei der Säuerung erreicht werden kann, bedarf es noch eines in der natürlichen Milch enthaltenen Fermentes, welches noch nicht isolirt werden konnte, so dass vorläufig nichts anderes übrig bleibt, als jenem Kunstgemenge eine kleine Portion schon in Säuerung begriffener natürlicher Milch zuzusetzen, worauf dann aber in der ganzen Masse jene vorerwähnten Erscheinungen in der bekannten Weise vor sich gehen. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tome XII. pag. 348.*)

Aethylderivate des Pilocarpins werden nach Chastaing erhalten, indem man entweder einen Ueberschuss von Chlor-, Brom-, Jodäthyl auf Pilocarpin wirken lässt, oder aber einfach äthylirtes Pilocarpin mit jenen Aethern erhitzt. Enthalten die verwendeten Stoffe noch Feuchtigkeit, so entstehen neben dem gewünschten Chlor-, Brom- und Jod-Aethylpilocarpin, die alle gut krystallisiren, noch geringe Mengen von chlor-, brom- und jodwasserstoffsauren Pilocarpin. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tom. XII. pag. 346.*)

Aetherbildungen durch Wechselzersetzung sind Bertoni in einer Reihe von Fällen geglückt und in der Hauptsache zu dem Zwecke unternommen worden, für gewisse theoretische Anschauungen den experimentellen Nachweis zu liefern. Dabei handelte es sich zunächst um Herstellung von Estern der Salpetrigsäure und es wurde dieselbe mittelst Trinitroglycerin bewerkstelligt, welches auf Glycole einwirkte. So wurden aus Aethylglycol und Trimethylcarbinol die entsprechenden Salpetrigsäureester erhalten. (*Ann. chim. med. farm. 1885. Settembre. pag. 155.*)

Die chemischen Lichtwirkungen sind neuerdings in einzelnen Richtungen von Amato genau untersucht worden, wobei derselbe fand, dass manche Verbindungs- und Zersetzungsvorgänge bisher mit Unrecht der Lichtwirkung zugeschrieben wurden, indem sie entweder allein auf Rechnung der Wärme oder auf diejenige eines Zusammenwirkens von Licht und Sonnenwärme zu setzen sind. Letzteres ist der Fall bei der Zersetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffs, bei der Explosion von Chlorknallgas und bei der Schwärzung von Chlorsilber. Auch die bekannte Zersetzung der Fehling'schen Lösung tritt nicht durch das Sonnenlicht allein, sondern nur dann ein, wenn organische Staubelemente zugegen sind. (*Gass. chim. ital. p. Bull. soc. chim. Par. Tome 44. pag. 257.*)

Das Gift des Kommabacillus, welches Rietsch und Nicati in alten Culturen in mit Peptonaten versetzter Fleischbrühe gefunden hatten, wurde von ihnen auch bei einer Wiederholung dieser Versuche, unter mannigfach abgeänderten Bedingungen erhalten. Sie brachten die Nährflüssigkeit in nur halb damit gefüllte Kolben zur Erleichterung der Sauerstoffwirkung, verwendeten bald Fleischbrühe ohne Peptonzusatz, bald Peptonlösungen in Wasser mit Zugabe von Natriumchlorid und Phosphat, liessen die Temperatur zwischen 17 und 35° variiren, untersuchten nach vier und mehr Tagen u. s. w. Unter allen diesen Umständen bildete sich ein auf Mäuse toxisch wirkendes Ptomaïn, dessen Menge, der Energie der Wirkung nach zu schliessen, der Lebhaftigkeit der Vegetation der Culturen entspricht. Da die sämmtlichen Versuchsbedingungen auch im Darmtractus der Cholerakranken gegeben

sind, so erscheint auch dort die Bildung des giftigen Alkaloïdes durchaus wahrscheinlich. Dasselbe entsteht beim Experiment am reichlichsten bei obiger Maximaltemperatur nach etwa 10 Tagen und ist ein wenigstens in neutraler wässeriger Lösung sehr veränderlicher Körper. Seine Ausschüttelung mit Aether ist ziemlich schwierig zu bewerkstelligen. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tome XII. pag. 385.*)

Desgleichen. Die vorstehend ausgesprochene Vermuthung, dass auch im Darme Cholerakranker wahrscheinlich die Bildung dieses nämlichen Alkaloïdes stattfinden werde, hat Pouchet experimentell bestätigt gefunden, indem er dessen Existenz in den Darmentleerungsprodukten solcher Kranker nachwies. (*Ac. d. scienc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. Tome XII. pag. 375.*)

Zur Tanninbestimmung. — Obgleich die Methoden zur Gerbstoffbestimmung an Zahl nichts zu wünschen übrig lassen, so kommen doch immer noch neue dazu. Durieu beschreibt eine solche, welche auf der Entfärbung der durch Eisenchlorid dunkel gefärbten Tanninlösung mittelst einer Chlorkalklösung beruht. Der Titer der letzteren ungefähr fünfprocentigen wird durch ihre entfärbende Wirkung auf eine Tanninlösung von bekanntem Gehalt an Tannin und Ferrichlorid erst festgestellt und dann von ihr zu der zu untersuchenden und mit Eisenchlorid und einigen Tropfen Essigsäure versetzten gerbstoffhaltigen Flüssigkeit gebracht, bis Umschlag der Farbe in Gelbroth erfolgt, worauf Ablesen an der Burette und Rechnung das Uebrige thun. (*Arch. méd. pharm. mil. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tome XII. pag. 374.*)

Die Wirkung von Antisepticis auf höhere Organismen ist von Mairet, Pilatte und Combunale studirt worden und zwar zunächst für Thymol, Phenol und Resorcin an Hunden. Bei Thymol erlagen die Thiere, sobald das injicirte Mittel 0,03 g aufs Kilo Körpergewicht überstieg, während vom Phenol bis zu 0,1 g ertragen wurde. Beim Resorcin konnte man nur bis 0,10 g gehen und fand bei der Section Congestions- und Entzündungsmerkmale, welche beim Phenol fehlten. (*Ac. d. sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tom. XII. p. 416.*)

Obige Versuche sind von genannten Autoren auch auf Mercuri-Jodid und Sublimat ausgedehnt worden. Bei ersterem Körper trat der Tod des Versuchsthieres ein, sobald mehr als 0,0021 g pro Kilo Körpergewicht in die Venen injicirt war. Von Sublimat werden im Maximum noch 0,003 g ertragen. Auch tritt der lethale Effect nicht so rasch ein, dagegen sind hier die demselben vorausgehenden Affectionen der Schleimhäute intensiver. Die beiden Gifte wurden in mässig verdünnter weingeistiger Lösung eingespritzt. (*Ac. d. scienc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tome XII. p. 377.*)

Eiweiss im Harn von Cadavern wird ausnahmslos gefunden und zwar in um so grösserer Menge, je weniger Harn in der Blase sich vorfindet und je länger derselbe nach dem Tode darin verblieben ist. Nach Vibert und Ogier ist die Ursache dieses Vorkommens in einer Abschuppung des Blasenepithels zu suchen; denn wird die Blase dem Körper entnommen und mit Wasser gefüllt, so zeigt auch letzteres nach nicht sehr langer Zeit einen starken Albumingehalt. Der gelungene Nachweis von Albumingehalt im Harne eines Todten berechtigt also nicht entfernt zu der Annahme, dass derselbe an Albuminurie gelitten habe. (*Ann. d'hyg. publ. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tome XII. pag. 364.*)

Arsenik in der Milch scheint eine ganz allgemeine und sehr bedenkliche Erscheinung darzustellen, sobald Ammen mit Arsenikalien behandelt werden. Brouardel und Pouchet konnten in einem bestimmten Falle mit Sicherheit nachweisen, dass ein Säugling von zwei Monaten auf diese

Weise innerhalb 48 Stunden zu Grunde gegangen war. Allerdings war hier nicht eine ärztliche Behandlung der stillenden Mutter mit Arsenikalien vorausgegangen, sondern ein Vergiftungsversuch der letzteren, welche jedoch für ihre Person mit einigen heftigen Darmausleerungen davon kam. Es scheint eine sehr starke Anhäufung des Arsens in der Milch stattzufinden, denn in je 100 g der letzteren konnte 0,001 g Arsen nachgewiesen werden, wenn die betreffende Amme 0,006 g in 24 Stunden in der Form Fowler'scher Lösung erhalten hatte. Thierversuche ergaben, dass im Säuglingsalter das Arsen sich entgegen den beim ausgewachsenen Thier gemachten Beobachtungen vorwiegend in Muskeln, Leber und Bindegewebe, nicht aber in Knochen, Knorpeln und Hornsubstanz ansammelt. Die praktische Consequenz jener Erfahrung dürfte in der äussersten Einschränkung der Arsenmedication bei Müttern während der Lactationsperiode bestehen. (*Ann. d'hyg. publ. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tome XII. pag. 363.*)

Giftige Alkaloïde im Mehl bilden sich, wenn letzteres lange Zeit hindurch in Säcken aufbewahrt wird, wie Balland gefunden hat. Wenn man solches Mehl, welches mindestens ein Jahr alt ist, mit Aether erschöpft und den ätherischen Auszug der Verdunstung überlässt, so hinterbleibt eine fettartige Substanz von saurer Reaction, sehr unangenehmem Geruch und scharfem Geschmack. Wird diese mit sehr wenig Wasser in der Wärme behandelt und nach dem Erkalten die wässerige Flüssigkeit abgegossen, so giebt dieselbe mit Kaliumquecksilberjodid, Ferricyankalium und Eisenchlorid Alkaloïdreactionen. Das ätherische Extract liefert mit Mehl und Wasser gemischt einen Teig von tödtlicher Wirkung auf Sperlinge, sobald das untersuchte Mehl mindestens 18 Monate alt ist, während die Untersuchung frischen oder wenigstens nicht so alten Mehles keine toxischen Produkte giebt. Balland glaubt als deren Quelle die Wirkung des Getreidefermentes auf den Kleber ansehen zu sollen und betont gleich Parmentier die Gefährlichkeit der Verwendung alter Mehlvorräthe im Heerwesen. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tom. XII. pag. 341.*)

Das Trinkwasser von Livorno hat Longi mikroskopisch untersucht und mit Zuhilfenahme von Culturversuchen darin nachgewiesen zahlreiche Exemplare von Micrococcus prodigiosus, luteus und violaceus, Bacterium termo und lineola, Bacillus subtilis, Ascophora elegans, Aspergillus glaucus, Stumphylium botryosum und Cladosporium herbarum. Dessen ungeachtet hält er dasselbe für trinkbar, weil sich unter den aufgezählten Mikroorganismen keine solchen befinden, welche für specifisch gesundheitsschädlich gelten. (*L'Orosi, 1885. Ann. 8. No. 10. pag. 337.*)

Den Sitz der Bildung von Calciumoxalat im Organismus hat Giliberti zu erforschen gesucht und dabei gefunden, dass Oxalsäure ins Blut nur in Form des Calciumsalzes übergeht und darin durch den Einfluss des sauren Natriumphosphats in Lösung gehalten wird. Die Bildung von Krystallen des Calciumoxalats wird durch die Blutbewegung selbst verhindert und etwa bei Sectionen angetroffene derartige Krystalle sind stets nach dem Tode entstanden. Im Nahrungskanale angetroffene Krystalle von Calciumoxalat entstammen wohl stets der Nahrung. Entfernt wird dieses Salz durch Harn, Galle, Speichel und die übrigen Secretionsflüssigkeiten. (*Ann. chim. med. farm., 1885. Sett. pag. 201.*)

Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Leitfaden der Chemie, insbesondere zum Gebrauch an landwirthschaftlichen Lehranstalten von Dr. H. Baumhauer, Lehrer an der Landwirthschaftsschule zu Lüdinghausen. Zweiter Theil. Organische Chemie, mit besonderer Berücksichtigung der landwirthschaftlich-technischen Nebengewerbe. Mit 16 in den Text gedruckten Abbildungen. Freiburg im Breisgau. Herder'sche Verlagshandlung. 1885. — Der anorganische Theil dieses kurzen, für landwirthschaftliche Mittelschulen bestimmten Leitfadens der Chemie wurde im Archiv bereits besprochen. Die Anforderungen, die in derartigen Schulen hinsichtlich der organischen Chemie gestellt werden können, sind natürlich sehr bescheidene. In diesem eng umgrenzten Rahmen aber wird das ca. 80 Seiten starke Werkchen seiner Aufgabe gerecht und darf in den betheiligten Kreisen wohl auf einen freundlichen Empfang rechnen, zumal es auch die landwirthschaftlichen Nebengewerbe, wie Brennerei, Brauerei, Zuckerfabrikation etc. nicht unberücksichtigt lässt. Für pharmaceutische Kreise dagegen ist der Baumhauer'sche Leitfaden ohne Interesse.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Procentische Zusammensetzung und Nährgeldwerth der menschlichen Nahrungsmittel nebst Kostrationen und Verdaulichkeit einiger Nahrungsmittel. Graphisch dargestellt von Professor Dr. J. König, Vorsteher der agricultur-chemischen Versuchsstation Münster i. W. Vierte verbesserte Auflage. Berlin 1885. Verlag von Julius Springer. — Von der grossen Beliebtheit, welcher sich diese König'sche Tabelle erfreut, zeugt am besten der Umstand, dass jetzt, nachdem erst 3 Jahre seit dem Erscheinen der ersten Auflage verstrichen sind, bereits die vierte vorliegt. Nichts ist auch wohl mehr imstande, die geistige Auffassung über das Wesen und die chemische Zusammensetzung eines Gegenstandes zu erleichtern, als eine plastische oder graphische Darstellung. Bezüglich der näheren Einrichtung der Tabelle sei auf die ausführliche Besprechung derselben (dies Archiv 220, 477) verwiesen und hier nur nochmals betont, dass derselben ein Platz in jedem chemischen Laboratorium, Arbeitszimmer oder Auditorium und nicht minder in jeder öffentlichen Speiseanstalt etc. gebührt.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Chemische Unterrichts-Briefe. Für das Selbst-Studium Erwachsener. II. Cursus. Die organische Chemie oder die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Technologie. Unter Mitwirkung der Herren Prof. Dr. Landerer, Dr. Herrburger, Dr. W. A. Herrmann, Alwin Engelhardt, F. Eichbaum etc. etc. bearbeitet von Hermann Krätzer, techn. Chemiker zu Leipzig, ständiger Mitarbeiter der hervorragendsten chemischen Fachzeitschriften Deutschlands und Oesterreich-Ungarns. Brief 1. Leipzig. Verlag von Leopold & Bär. 1885. — Eine eingehendere Besprechung dieser chemischen Unterrichtsbriefe an dieser Stelle ist wohl mehr als überflüssig. Wie bereits die brillante Bezeichnung des Verfassers als „ständiger Mitarbeiter der hervorragendsten chemischen Zeitschriften" zur Genüge klarlegt, denkt der Herausgeber auch kaum daran, dass seine Unterrichtsbriefe von anderen Personen, als von chemischen Analphabeten gekauft werden könnten, sonst würde er sich einen solchen „Ulk" wohl nicht erlaubt haben. Der ganze Cursus soll ca. 30 Briefe

à 1 Mk. umfassen und die Essig-, Liqueur-, Seife- und Parfümerie-Fabrikation, die Darstellung von Alkohol, Bier und Wein, die Färberei, das Beleuchtungswesen etc. eingehend behandeln. Vorliegender Brief enthält neben einem kurzen Rückblicke auf die Entwicklungsgeschichte der Chemie, einem Studienplan und etlichen allgemeinen Bemerkungen eine Abhandlung über Essigfabrikation, welche für das von uns als wahrscheinlicher Käufer der Unterrichtsbriefe betrachtete Publikum auch völlig eingehend und genügend orientirend ist.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Taschenwörterbuch für Botanik und alle Freunde der Botaniker enthaltend die botan. Nomenklatur, Terminologie und Litteratur nebst einem alphabetischem Verzeichnisse aller wichtigen Zier-Treibhaus- und Kulturpflanzen, sowie dergleichen der heimischen Flora. Herausgegeben von Professor Dr. Glaser. Leipzig T. O. Weigel. 1885. — Das Wörterbuch soll, wie der Herr Verfasser in der Vorrede bemerkt den Freunden der Botanik bei den sich immer mehr steigernden Schwierigkeiten des Studiums als Rathgeber entgegenkommen, ihnen dasselbe erleichtern. Der reiche Inhalt ist übersichtlich in 5 Abtheilungen gruppirt. Die erste, der eine Erklärung der in den botanischen Handbüchern eingeführten Zeichnungen und Abkürzungen vorangestellt ist, handelt pag. 1—59 von der Terminologie und Pflanzenbeschreibung. Wir finden hier eine alphabetische Aufzählung aller derjenigen wissenschaftlichen lateinischen Bezeichnungen und neulateinischer Kunstausdrücke, vielfach griechischen Ursprungs, die in den gewöhnlichen lateinischen Wörterbüchern für klassische Autoren nicht zu finden. Die zweite Abtheilung pag. 60—370, umfasst in grösster Vollständigkeit die Nomenklatur nicht nur unserer einheimischen wildwachsenden, sondern auch der in Gärten und Gewächshäusern kultivirten Zier-Pflanzen, wie auch aller eingeführten Nutz- und Handelspflanzen — Kryptogamen wie Phanerogamen — etymologisch behandelt und dadurch das Verständniss und das Einprägen der Namen ausserordentlich erleichtert. Bei den Pflanzengattungen wird ausser der Wortableitung und Erklärung die deutsche, meist auch die französische und englische Bezeichnung angegeben, ferner auch die Familie im natürlichen und Klasse und Ordnung im künstlichen System, in welche dieselbe gehören. Die verschiedenen Synonyme, wie die betreffenden Autoren sind überall berücksichtigt, bei den bekannteren Species ist auch das Vaterland bezeichnet. Hieran schliesst sich eine gleichfalls alphabetisch geordnete Aufzählung der nicht näher ausgeführten Synonyme des Buches. In gleicher Weise folgen dann die populären und trivialen Deutschnamen der einheimischen meist für arzeneiliche Zwecke verlangten Namen und die volksthümlichen Fremdnamen der in kaufmännischer und technischer Beziehung wichtigen ausländischen Pflanzen und Pflanzenprodukte unter Beifügung ihrer wissenschaftlichen Beziehung. In der 3. Abtheilung findet die botanische Litteratur eingehende Besprechung. Sie macht uns a mit den hervorragenden Autoren nebst deren Personalien und wichtigeren Arbeiten und Schriften bekannt (406—454). Unter b stellt Verfasser die botanischen Werke und die Autoren nach den Ländern alphabetisch zusammen, den europäischen und aussereuropäischen und giebt damit eine Art geographischer Botanik. Unter c werden die botanischen Monographien, Dissertationen und Specialfloren, die bereits bei dem Autorennamen Erwähnung gefunden, übersichtlich aufgeführt. Dieser Abschnitt dürfte für viele Freunde der Botanik eine angenehme und erwünschte Zugabe bilden, sei es, dass sie sich länger an einem Gebirgs- oder Waldorte aufhalten, oder eine Fusstour durch ihnen nicht näher bekannte Gegenden unternehmen. Eine zuverlässige Lokalflora ist hier von grossem Werthe. Ebenso geben auch die betreffenden Monographien allen denen, die sich für eine bestimmte Familie vorzugsweise interessiren den besten Anhalt. Im 4. Abschnitt zählt Verf. in gesonderter Reihe die wichtigsten essbaren und die

giftigen Schwämme auf, geordnet nach ihren lateinischen Namen unter Beifügung der volksthümlichen deutschen Bezeichnungen. Den 5. und Schluss des Werkes bildet die Uebersicht des von Bartling und Bischoff verbesserten de Candolle'schen Systems (nach Leunis-Franks Synopsis der Pflanzenkunde).

Das Buch hat eine bequem zu handhabende Form, gutes Papier und zwar kleinen aber scharfen Druck; der Einband ist solide und der Preis in Anbetracht der Fülle des Gebotenen — 5,0 Mk. — ein mässiger.

Jena. *Bertram.*

Illustrirtes Lexikon der Verfälschungen und Verunreinigungen der Nahrungs- und Genussmittel, der Colonialwaaren und Manufacte, der Drogen, Chemikalien und Farbwaaren, gewerblichen und landwirthschaftlichen Produkte, Documente und Werthzeichen. Mit Berücksichtigung des Gesetzes vom 14. Mai 1875, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, so wie aller Verordnungen und Vereinbarungen. Unter Mitwirkung von Fachgelehrten und Sachverständigen. Herausgegeben von Dr. Otto Dammer. Zweite Lieferung. Leipzig, J. J. Weber, 1885. Preis 5 Mark. — Es macht immer einen günstigen Eindruck, wenn ein Lieferungswerk pünktlich erscheint, das ist in erster Linie vom „Illustrirten Lexikon" zu rühmen. Die vorliegende zweite Lieferung reicht in ihren Schlagworten von Cadmium bis Getreide und enthält wieder ganz vortrefflich geschriebene Artikel, wie z. B. Eisen, Elfenbein und Federn, beide mit vielen sehr instructiven mikroskopischen Abbildungen, dann Fette, Fleisch, Geld, Gerbmaterialien u. s. w. Abermals etwas stiefmütterlich behandelt sind die Drogen aus dem Pflanzenreiche; es fehlen beispielsweise Chinarinde, Cubeben, Digitalis, Euphorbium, Faulbaumrinde (ein doch auch technisch recht bedeutender Artikel), Feigen und manches Andere, während Enzian und Fenchel wieder mit Illustrationen bedacht worden sind.

Das Werk ist der besten Empfehlung werth. *G. Hofmann.*

Lehrbuch der Arzneimittellehre. Mit gleichmässiger Berücksichtigung der Oesterreichischen und Deutschen Pharmakopöe bearbeitet von Dr. W. Bernatzik, Professor der Arzneimittellehre und Dr. A. E. Vogl, Professor der Pharmakologie und Pharmakognosie in Wien. Zweite Hälfte, erste Abtheilung. Wien und Leipzig, Urban und Schwarzenberg, 1885. — Der vorliegende Band des vortrefflichen Werkes umfasst den Abschnitt VI.: Alterantia et Resolventia; Abschnitt VII.: Acria (Irritantia) mit den Unterabtheilungen A. epispastica, A. aromatica, A. emetica, A. cathartica, A. antidyscratica; und Abschnitt VIII.: Neurotica mit den beiden ersten Unterabtheilungen N. aromatica und N. alcoholica.

Für Anfang des Jahres 1886 ist der letzte Band des Werkes in Aussicht gestellt. *G. Hofmann.*

Berichtigung. Herr Apotheker Simpson theilt mit, dass die Angabe in seiner Brochüre über entbitterte Lupinen, dieselben enthielten noch 0,6 Proc. Bitterstoff (S. 39. Z. 12 v. u. dies. Zeitschr.), ein Druckfehler sei; sie wären völlig frei von Bitterstoff!

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 3. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

Beobachtungen über den Kautschukgehalt von Asclepias Cornuti Decaisne.

Von Dr. Georg Kassner, I. Assistent am pharmac. Institut.

Als ich im Frühjahr des vergangenen Jahres im Archiv der Pharmacie in einem besonderen Aufsatze auf das Vorkommen und die Gewinnung von Kautschuk aus einheimischen Pflanzen aufmerksam machte, war es eine sehr häufig bei uns vorkommende Composite, nämlich Sonchus oleraceus, welche das Material für die erwähnten Untersuchungen abgegeben hatte. Seitdem wurden nun noch verschiedene andere Pflanzen in das Bereich meiner Arbeiten gezogen, nämlich Lactuca Scariola, Cichorium Intybus, ebenso Chelidonium majus, ohne aber in diesen Pflanzen einen wesentlich höheren Gehalt als höchstens 0,25 Proc. an Kautschuk zu finden; Chelidonium majus liess sogar, trotzdem es an gelbem Milchsaft sehr reich ist, kaum eine Spur kautschukähnlicher Masse zurück, ebenso Euphorbia Lathyris, doch gewann ich aus dieser eine ansehnliche Menge eines weissen, indifferenten, fadenziehenden Harzes.

Wesentlich anders aber gestalteten sich die Resultate, als mich Herr Professor Dr. Poleck in liebenswürdiger Weise auf eine Pflanze aufmerksam machte, welche ihm besonders reich an Milchsaft zu sein schien und mich veranlasste, auch deren procentualen Kautschukgehalt festzustellen. Es war dies die Asclepias Cornuti (Decaisne), syriaca (Linné), welche unter dem Namen „syrische Seidenpflanze“ schon in früheren Zeiten eine gewisse Berühmtheit erlangte.

Diese Asclepiadee liefert nämlich in ihrer Fruchtkapsel eine Fülle seidenglänzender Haare, welche als Auswuchs der testa zur

Verbreitung der flachen braunrothen Samen dienen und so leicht sind, dass der gelindeste Windstoss sie schon aus ihrem geborstenen Gehäuse herauszuziehen vermag.

Diese Haare erregten ihres schönen Glanzes wegen schon seit langem die Aufmerksamkeit Vieler und wurden auch da und dort zu Geweben verarbeitet. 1760 erhielt La Rouvière in Frankreich ein Privilegium exclusivum auf Verarbeitung der Samenwolle der Asclepias, welche er theils für sich, mehr aber noch mit anderen Spinnmaterialien vermischt, zu schönen seidenartigen Geweben verspann; diese erfreuten sich ihrer Leichtigkeit und ihres Glanzes wegen grosser Beliebtheit und wurden auch am dortigen königlichen Hofe viel getragen.

In Schlesien waren es besonders der Stadtapotheker Friese in Münsterberg und der Rathsdirektor Schnieber zu Liegnitz, welche sich sowohl mit Culturversuchen der Seidenpflanze, wie auch mit Verarbeitungsversuchen ihrer Produkte beschäftigten.

Beide fanden auch, dass neben den Seidenhaaren namentlich auch der Bast der Asclepias besondere Beachtung verdiene, da dieser, auf zweckmässige Weise gewonnen, von reiner weisser Farbe, stark glänzend und vorzüglich geeignet zum Verspinnen sei. Doch beobachteten Beide auch, dass die Zubereitung desselben zu geeignetem Spinnmaterial keine leichte sei und hauptsächlich durch das in der Rinde enthaltene „harzige Wesen" erschwert werde. Auch Meitzen beschäftigt sich in seiner Inaugural-Dissertation [1] eingehend mit der Faserproduktion der Asclepias, ohne indess zu sehr befriedigendem Resultate zu gelangen.

Das harzige Wesen, von dem Schnieber spricht, ist nun der Hauptsache nach nichts anderes als der Inhalt der zahlreich innerhalb der Rindenschichten vorhandenen Milchsaftgefässe, welche in ihrem weissen Milchsaft ausser Harz, Wachs, beträchtliche Mengen Kautschuk enthalten, welches bekanntlich alles schwer lösliche, gegen Chemikalien widerstandsfähige Körper sind. Nach einer älteren Analyse des Prof. Schultze [2] enthält der frische Milchsaft der Asclepias Cornuti 6,2 Proc. Elastin, d. i. Kautschuk, neben verschiedenen anderen Bestandtheilen.

---

1) Ueber den Werth der Asclepias Cornuti Decaisne als Gespinnstpflanze. Göttingen 1862.

2) Beiträge zur physiologischen und pathologischen Chemie und Mikroskopie. I. Band. Berlin 1844.

Es liegt nun auf der Hand, dass, wenn es gelingt, diese Bestandtheile zu entfernen, man auch in der Lage sein wird, die nicht bloss durch Schönheit, sondern auch durch Festigkeit ausgezeichnete Bastfaser leichter nach den üblichen Methoden des Röstens u. s. w. zu gewinnen.

Der Kautschukgehalt des frischen Milchsaftes der Asclepias beträgt also 6,2 Proc.; es war aber nothwendig, den der gesammten Pflanze, nachdem sie getrocknet wurde, kennen zu lernen, um denselben mit dem anderer Pflanzen vergleichen zu können. Bei der zu diesem Zwecke vorgenommenen Untersuchung zeigte sich nun die interessante Thatsache, dass sich eine Steigerung des Kautschukgehaltes mit dem Alter der Pflanze constatiren liess, so dass im Mai die geringste Menge, im September die grösste an diesem Stoffe beobachtet wurde. Zur Untersuchung dienten im Monat Mai der saftige noch unverholzte Stengel sammt Blättern, in allen späteren Monaten nur allein die Blätter der Asclepias, da, wie wir bald sehen werden, die Verholzung des Stengels von wesentlichem Einfluss auf die Menge der durch Benzin, Schwefelkohlenstoff u. dgl. extrahirbaren Bestandtheile ist. Die Untersuchungsmethode war dieselbe, wie sie bereits früher in dieser Zeitschrift mitgetheilt wurde und ausführlicher in des Verf. Broschüre[1] beschrieben worden ist.

Es zeigten nun die im Mai geernteten noch blättertragenden Sprossen nach sorgfältigem Trocknen bei 100° folgende Zahlen:

Gesammtextrakt . .	2,47 Proc.
Rohkautschuk . . .	0,26 -
Reinkautschuk . . .	0,15 -

Im August wurden gefunden:

	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	Im Mittel.
Gesammtextrakt	5,85 Proc.	5,75 Proc.	5,85 Proc.	5,81 Proc.
Rohkautschuk .	1,47 -	1,52 -	2,32 -	1,45 -
Reinkautschuk .	0,97 -	1,05 -	1,38 -	1,13 -

Im September:

	Versuch I.	Versuch II.	Im Mittel.
Gesammtextrakt . .	7,55	6,86	7,2 Proc.
Rohkautschuk . . .	2,54	2,20	2,37 -
Reinkautschuk . . .	1,67	1,55	1,61 -

1) Ist in Deutschland eine Produktion von Kautschuk möglich, gestützt auf den Anbau einheimischer Culturpflanzen von Dr. Georg Kassner, Breslau 1885, J. U. Kerns Verlag.

Es war leider aus Mangel an Material nicht möglich, derartige Analysen auch im Juni und Juli auszuführen, die aufsteigende Reihe des Kautschukgehaltes würde dann jedenfalls eine vollständige geworden sein.

Es wurden auch die Stengel der Seidenpflanze für sich untersucht, nachdem sie bei 100 ° C. getrocknet und zerkleinert worden waren; als mittlerer Gehalt wurde in denselben gefunden:

Gesammtextrakt . .	1,83 Proc.
Rohkautschuk . . .	0,54 -
Reinkautschuk . . .	0,23 -

Zu diesen hier angeführten Resultaten ist zu bemerken, dass die Blätter der Asclepias vor der Feststellung ihres Extrakt- und Kautschukgehaltes mit den Stengeln zusammen getrocknet worden waren und dass erst nach dem Trocknen eine Trennung beider Pflanzentheile erfolgte. Dieser Punkt ist von Wichtigkeit für die Erklärung folgender Thatsache.

Wenn man nämlich die Extraktausbeute aus den Blättern mit derjenigen aus den Stengeln vergleicht, so muss der geringere Kautschukgehalt letzterer auffallen, welchen man deswegen weit höher erwartet hatte, weil gerade die Stengel der Asclepias, sobald man sie anschneidet oder ritzt, am meisten voll Milchsaft strotzen und ihn in zahlreichen dicken Tropfen austreten lassen.

Ich kam daher auf die Vermuthung, dass beim gemeinschaftlichen Trocknen der noch verbundenen Blätter und Stengel anfänglich zuerst die Blätter einschrumpfen und dass dann ihre, infolge dessen schlaff werdenden Milchsaftschläuche das Bestreben haben, sich immer wieder aus dem Inhalte des viel saftreicheren und wegen seiner Dicke schwerer austrocknenden Stengels anzufüllen. Es würde also auf diese Weise eine Concentration der Bestandtheile des Milchsaftes gerade in den Blättern eintreten und diese daher auch einen verhältnissmässig reicheren Kautschukgehalt zeigen.

Um diese Frage zu entscheiden, verfuhr ich in der Weise, dass ich von einer Anzahl an einem schönen Septembertage geernteter Asclepias-Pflanzen einen Theil der Stengel sofort nach der Ernte entblätterte und die Blätter für sich trocknete. Von einem andern Theil der Pflanzen wurden Stengel und Blätter, noch miteinander verbunden, getrocknet und letztere erst nach dem Trocknen abgebrochen und zu Pulver zerrieben. Nach der nun folgenden Extraction stellte es sich heraus, dass in der That die in saftigem Zustande

gepflückten und dann erst getrockneten Blätter einen geringeren Gehalt an Extraktivstoffen, vor allem aber an Kautschuk aufwiesen, als die erst nach dem Trocknen vom Stengel entfernten. Es zeigten sich folgende Zahlen:

Blätter für sich getrocknet:

	Versuch I.	Versuch II.	Im Mittel.
Gesammtextrakt . .	6,41 Proc.	7,08 Proc.	6,74 Proc.
Rohkautschuk . .	2,15 -	2,27 -	2,21 -
Reinkautschuk . .	1,31 -	1,35 -	1,33 -

Blätter am Stengel getrocknet:

	Versuch I.	Versuch II.	Im Mittel.
Gesammtextrakt. .	7,55 Proc.	6,86 Proc.	7,20 Proc.
Rohkautschuk . .	2,54 -	2,20 -	2,37 -
Reinkautschuk . .	1,67 -	1,55 -	1,61 -

Es ergiebt sich aus diesem Verhalten des Milchsaftes, sich beim Trocknen der Pflanze zum grossen Theile in die Blätter hineinzuziehen, dass es bei einer eventuellen Darstellung von Kautschuk hauptsächlich darauf ankommen wird, die Blätter der Seidenpflanze und ähnlicher Milchsaftpflanzen zu verarbeiten, da sie das werthvolle Kautschuk in concentrirter Form enthalten.

Der mit der Zahl der Monate steigende Kautschukgehalt der Asclepiasblätter brachte mich auf die Vermuthung, es möchten auch die durch den Herbst schon gelb gefärbten Blätter der Seidenpflanze noch reichlich Kautschuk enthalten, vielleicht noch mehr, als wir bisher fanden. Es schien auch der mikroskopische Befund dieser Ansicht zu entsprechen, denn während die Parenchymzellen der Blätter im Oktober nur geringe Mengen gelben körnigen Inhaltes besassen, so zeigten die Milchsaftgefässe zu dieser Zeit eine reichliche Füllung mit einer dichtkörnigen dunklen Masse, welche unangreifbar durch Alkalien und verdünnte Säuren blieb.

Bei der nun folgenden Untersuchung zeigte es sich aber, dass zwar der Kautschukgehalt der herbstlich gefärbten Oktoberblätter, was die absoluten Zahlen anbelangt, nicht zugenommen, aber auch nicht abgenommen hat; allein es ist doch indirect eine Abnahme desselben zu constatiren. Die Blätter waren nämlich jetzt wegen der zuvor eingetretenen Abgabe fast sämmtlicher Eiweissstoffe, Kohlehydrate und Salze viel leichter geworden; es gingen somit eine weit grössere Zahl derselben auf dasselbe zur jedesmaligen Extrak-

tion benutzte Trockengewicht, als von den grünen Blättern früherer Monate.

Wir fanden im Oktober:

Gesammtextrakt	6,90	Proc.
Rohkautschuk	2,63	-
Reinkautschuk	1,57	-

Das hier gewonnene Kautschuk hatte übrigens schon viel von seinen früheren Eigenschaften eingebüsst, es war bei weitem nicht mehr so elastisch und zeigte sich wenig zäh, eher harzig klebrig. Noch schlechter fand ich es bei einer späteren Untersuchung, zu der ich die grauschwarzen, am Herbststengel vertrockneten Oktoberblätter verwendete; in diesen hatte seine Menge schon beträchtlich abgenommen. Das sehr leichte dürre Laub enthielt:

Gesammtextrakt	6,29	Proc.
Rohkautschuk	1,25	-
Reinkautschuk	1,02	-

Es geht also aus diesen letzten Untersuchungen hervor, dass auch der im Uebrigen schwer lösliche Bestandtheil der Milchsaftzellen, das Kautschuk, bei der im Herbst erfolgenden Auflösung der Reservestoffe und ihrer Wanderung in die perennirenden Pflanzentheile nicht unberührt bleibt. Wenn derselbe auch nicht in seiner ganzen Menge den Organen entzogen wird, so zeigt doch der zurückbleibende Rest recht deutlich die Spuren einer Metamorphose, indem seine Beschaffenheit durch die im Herbst erfolgenden chemischen Auflösungsprozesse eine klebrige und schmierige geworden ist. —

Einige Wochen nach Beendigung dieser Untersuchungen gelangte ich in den Besitz einer Abhandlung,[1] welche von zwei englischen Militairärzten Warden und Waddel über zwei sehr nahe Verwandte der Asclepias verfasst worden war. Es sind dies die Calotropis (Asclepias) gigantea und Calotropis procera s. C. Hamiltonii, welche beide unter dem Namen Mudar oder Madar in Indien verbreitet und bekannt sind und dort theils in der Volksmedicin, theils zu technischen Zwecken Verwendung finden; so wird z. B. der Bast jener Asclepiadeen zur Papierfabrikation benutzt, während die Pflanze selbst mancherlei Heilwirkungen besitzen . soll und unter anderem auch Anwendung zu Kindsmord erfährt. Die Verfasser führen nicht bloss die Beobachtungen verschiedener Autoren wie z. B. die des

1) Pharmac. Journal and Transact. 1885. p. 165.

Dr. Watt, Dr. Riddell u. s. w. über den frischen Milchsaft der Mudarpflanze an, sondern sie geben auch die Resultate eigener Untersuchungen der Wurzelrinde, welche in Calcutta begonnen und im Reichsgesundheits-Amt zu Berlin vollendet wurden. Nach ihren Beobachtungen enthält die Rinde der Mudar-Pflanzen

2,471 Proc. Fluavil,
0,640 - Alban,
0,855 - Kautschuk, } Bestandtheile der Guttapercha,

ausserdem ein gelbes bitteres Harz, welches als das giftige Princip angesehen werden muss, dessen Darstellung aber in grösserer, eine nähere Bestimmung zulassender, Menge nicht vorgenommen wurde. Genannte Autoren geben ausserdem an, dass der eingetrocknete Milchsaft der Asclepias als Substitut der Guttapercha diene und dass etwa 10 Pflanzen ein Pfund dieses Stoffes liefern können. Es sei nach ihrer Meinung den indischen Asclepias-Arten alle Beachtung zu schenken und könnten selbige resp. ihre Produkte später einen wichtigen Handelsartikel ausmachen, sobald grössere Versuche in dieser Richtung entschieden haben würden. —

Ich führe die Beobachtungen jener Engländer hier an, weil, wie man sieht, die Untersuchungen über die in unserer Heimath gedeihende Asclepias Cornuti mit denen zusammentreffen, welche über sehr nahe verwandte tropische Asclepiadeen angestellt wurden. Bei weiterer Untersuchung dieser und ähnlicher Milchsaftpflanzen werden sich voraussichtlich noch recht interessante Details ergeben und dürften nicht bloss die schliesslich erhaltenen Resultate in wissenschaftlicher Beziehung willkommen sein, sondern auch für die Industrie und Technik verwerthbar erscheinen.

Mittheilungen aus dem Pharmaceutischen Institut der Universität Strassburg.

Beitrag zur Diagnose der Pfefferfälschungen.

Von Franz Ditzler aus Wasa, Finland.

In verschiedenen Werken über Nahrungs- und Genussmittel ist die Angabe zu finden, dass der schwarze Pfeffer Fett enthalte; so giebt König in „Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs-

und Genussmittel"[1] 7,05 bis 8,36 Proc. Fett unter den Bestandtheilen des Pfeffers an.

Da der Pfeffer oft mit fetthaltigen Substanzen verfälscht wird, z. B. mit Pressrückständen von Palmkernen, Oliven u. s. f., so schien es mir wünschenswerth, das Fett des Pfeffers in Wirklichkeit kennen zu lernen.

Zur Untersuchung wurde ein sehr schöner, frisch aussehender, schwarzer Pfeffer angewandt, wovon ich 100 g gröblich pulverte und in einem geeigneten Extractionsapparat mit Chloroform während einiger Stunden auskochte. Den dunkelgelben Auszug überliess ich der freiwilligen Verdunstung, wodurch ich einen dickflüssigen, rothbraunen Rückstand erhielt. Um das ätherische Oel zu verjagen, wurde derselbe mehrere Stunden auf dem Wasserbade bis zum constanten Gewicht erwärmt. Es blieb eine kleberige, braune Masse zurück, die mit Petroleum von 45 ^{0} Siedetemperatur ausgezogen wurde.

Der hellgelbe Auszug gab bei dem Verdampfen eine kleine Menge Piperin in beinahe farblosen Krystallen. Die abgegossene Mutterlauge hinterliess zuletzt einen festen, dunklen Rückstand von sehr scharfem Geschmacke. Dieser wurde mit Natronlauge von 1,10 spec. Gewicht erwärmt, in welcher er sich zum grössten Theile auflöste. Die ungelöste Substanz wurde mit der hierbei muthmasslich gebildeten Seife nach Zusatz von Kochsalz abgehoben.

Das Filtrat, welches im Falle des Vorhandenseins eines Fettes Glycerin enthalten musste, wurde auf dem Wasserbade eingedampft und mit Aether-Alkohol ausgezogen. Dieser hinterliess keinen Rückstand; es war somit kein Glycerin vorhanden.

Die abgehobene Masse wurde in Weingeist (0,85 spec. Gewicht) gelöst und die mit Wasser verdünnte Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, um den Alkohol zu entfernen. Die zurückbleibende wässerige, trübe Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, schied aber, im Wasserbade erwärmt, keine Oelschicht ab. Es war deswegen schon jetzt zu vermuthen, dass kein Fett in dem Pfeffer enthalten sei.

Die trübe, angesäuerte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt und der abgehobene Aether freiwilliger Verdampfung über-

1) Zweite Auflage, I. (1882) 148.



lassen. Es blieb ein harter, brauner Rückstand, welcher auf dem Wasserbade nicht schmolz, sondern sich zu einer kleberigen Masse zusammenballte.

In Alkohol gelöst, röthete dieselbe nicht Lackmuspapier und bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure löste sich dieselbe darin vollständig zu einer kirschrothen Flüssigkeit auf, woraus Wasser eine flockige Fällung abschied.

Daraus lässt sich wohl mit Bestimmtheit schliessen, dass die Masse „harzartig“ war und dass im schwarzen Pfeffer kein Fett enthalten ist.

Der von Petroleum nicht aufgelöste Theil des Chloroformauszuges enthält neben Harz und der Hauptmenge des Piperins noch Chlorophyll.

Da bekanntlich die Fette sehr leicht Chlorophyll auflösen, und im Petroleum kein Chlorophyll gefunden wurde, so bin ich um so mehr zu der Annahme berechtigt, dass kein Fett vorhanden war.

Was gelegentlich als Fett des Pfeffers bezeichnet wird, ist nirgends genau beschrieben.

Nach dem Vorhergehenden sind eigentliche Fette, das heisst Glycerinester, als Bestandtheile des schwarzen Pfeffers ausgeschlossen.

Diese Thatsache ist für die Erkennung mancher Verfälschungen von Bedeutung, denn sobald bei einer Pfefferuntersuchung eine richtige Fettsubstanz charakterisirt werden könnte, so müsste man unbedingt auf Verfälschung schliessen. Die gewöhnlichen derartigen Verfälschungsmaterialien, Pressrückstände u. s. w., enthalten immer so viel Fett, dass wenn sie auch nur in geringerer Menge dem Pfeffer beigemischt sind, dieses noch leicht zu erkennen ist, wie ich durch directe Versuche ermittelt habe.

Herr Gerock hat in ähnlicher Weise 70 g des schönsten weissen Pfeffers untersucht und ist gleichfalls zu dem Schlusse gekommen, dass derselbe auch kein Fett enthält.

Ueber die Chromate des Strychnins.

Von Franz Ditzler aus Wasa, Finland.

Im Jahre 1849 wurden verschiedene Strychninsalze, namentlich auch das Chromat von Nicholson und Abel untersucht und die Resultate ihrer Arbeit im „Journal of the Chemical Society of Lon-

don" (Band II. Seite 241), in deutscher Uebersetzung in den Annalen der Chemie und Pharmacie von Wöhler und Liebig (Band LXXI. Seite 79) veröffentlicht.

Auf Anregung des Herrn Professor Flückiger habe ich jenes Salz ebenfalls einer Untersuchung unterworfen und bin zu folgendem Ergebnis gekommen.

Neutrales chromsaures Strychnin (Distrychninchromat) wird als ein amorpher, röthlich gelber Niederschlag gefällt, wenn eine gesättigte Lösung des neutralen chromsauren Kaliums CrO^4K^2 bei 15° zu einem Überschusse einer gesättigten Lösung eines neutralen Strychninsalzes gegeben wird. Aus verdünnten warmen Lösungen erhält man sogleich einen krystallinischen Niederschlag. Auch das aus concentrirter Lösung niederfallende Salz krystallisirt in der Mutterlauge nach wenigen Stunden und ist, von letzterer befreit, ziemlich reichlich löslich in siedendem Wasser, woraus das Chromat in der Kälte in schönen, orangegelben, neutralen Nadeln krystallisirt, welche nach dem Trocknen bei 15° ohne Veränderung eine Temperatur von 100° ertragen. Am Lichte zersetzen sie sich schnell, wenigstens oberflächlich, indem sie sich braun färben.

Dieses chromsaure Strychnin ist, wie andere Chromate, frei von Krystallwasser.

Bei der Verbrennung dieses neutralen Chromates blieb eine der Formel $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2CrO^4H^2$ entsprechende Menge Chromoxyd zurück, wie die folgenden Zahlen zeigen:

$2C^{21}H^{22}N^2O^2$	668	84,99
CrO^4H^2	118	15,01
	786	100,00.

15,01 Chromsäure CrO^4H^2 = 9,66 Chromoxyd Cr^2O^3. 0,32 g meines Salzes lieferten mir 0,0307 Chromoxyd, entsprechend 9,59 Proc.[1]

1) Wollte man dem Salze die Formel $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2CrO^3$ geben, so würde sich die Rechnung folgendermassen gestalten:

$2C^{21}H^{22}N^2O^2$	668	86,98
CrO^3	100	13,02
	768	100,00.

Alsdann entspräche die gefundene Menge von 0,0307 Chromoxyd Cr^2O^3 12,62 Procenten CrO^3.

Löslichkeit des neutralen Strychnin-Chromates in Wasser. 53,466 g einer bei 18° gesättigten Lösung des obigen neutralen Strychninchromates hinterliessen nach dem Verdampfen in einer Glasschale 0,114 g Rückstand. Also ist 1 Th. des Salzes löslich in 469 Th. Wasser von erwähnter Temperatur.

41,184 g einer bei Siedehitze gesättigten Lösung hinterliessen 0,24 g Rückstand. Also ist 1 Th. des Salzes löslich in 171 Th. siedenden Wassers.

Bei Behandlung mit absolutem Alkohol, Aether und Chloroform fand ich das Salz ganz unlöslich in diesen Flüssigkeiten.

Dichromsaures Strychnin (Monostrychninchromat). — Dieses Salz wird aus einer neutralen oder angesäuerten Lösung eines Strychninsalzes mit einer gesättigten Lösung des dichromsauren Kaliums $Cr^2O^7K^2$ gefällt als ein amorpher, röthlichgelber Niederschlag, welcher recht bald krystallinisch wird. Die mit Wasser ausgewaschene Verbindung löst sich in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in rothgelben wasserfreien Nadeln heraus.[1] Diese Krystalle lassen sich ebenfalls gut bei 100° trocknen. Sie werden auch, wie diejenigen des neutralen Salzes, durch Licht schnell zersetzt. Wie man sieht, können die beiden Chromate grosse Aehnlichkeit zeigen, das Dichromat reagirt aber sauer und ist weniger löslich in Wasser, besonders in kaltem, als das neutrale Chromat.

Löslichkeit des sauren Salzes in Wasser. 108,936 g einer bei 18° gesättigten Lösung des Strychnindichromates lieferten einen Rückstand von 0,06 g. Demnach ist 1 Th. des Salzes in 1815 Th. Wasser von 18° löslich.

62,298 g einer in der Siedehitze gesättigten Lösung gaben einen Rückstand von 0,258 g. Demnach ist 1 Th. des Salzes in 243 Th. siedenden Wassers löslich.

In absolutem Alkohol, sowie in Chloroform und Aether ist das Salz ganz unlöslich.

In heisser Essigsäure ist das Dichromat leicht löslich; die warme Lösung wird aber sehr schnell grün in Folge der Reduction der Chromsäure.

---

1) Aus Eisessig krystallisirt das Salz in Würfeln und anderen Formen des regulären Systems. Flückiger, Pharm. Chemie 1879, 388.

Bei der Verbrennung von 0,605 g erhielt ich 0,103 g Chromoxyd, entsprechend 17,02 Proc. Diese Zahlen führen zu der Formel[1]

$(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2Cr^2O^7H^2$.

$2C^{21}H^{22}N^2O^2$	668	75,40
$Cr^2O^7H^2$	218	24,60
	886	100,00

24,60 Dichromsäure $Cr^2O^7H^2 = 17,15\ Cr^2O^3$.

Durch Glühen ihres neutralen Salzes erhielten Nicholson und Abel nicht weniger als 20,18 Proc Chromoxyd. Giebt man dem Chrom in runder Zahl das Atomgewicht 52, so ist $Cr^2O^3 = 152$ und die entsprechende Menge Säure $2CrO^4H^2 = 236$. Also muss angesetzt werden:

$$152 : 236 = 20,18 : x, \text{ woraus folgt } x = 31,33.$$

Nicholson und Abel hätten demnach für ihr Salz 31,33 Proc. „Chromsäurehydrat" herausrechnen müssen, was ganz unmöglich zutreffen kann. Denn wie oben gezeigt sind in dem Dichromat 24,60 Proc. Säure $Cr^2O^7H^2$ und in dem neutralen Salze 15,01 Proc. Säure CrO^4H^2 anzunehmen. Die beiden Forscher setzten aber voraus, dass das von ihnen gefundene Oxyd Cr^2O^3 nur einem Molecül Säure CrO^4H^2 entspräche. Indem sie von der Zahl 28,15 als Atomgewicht des Chroms ausgingen, setzten sie $Cr^2O^3 = 80,30$ und $CrO^3HO = 61,15$. Demnach hätten sie die Gleichung $40,15 : 61,15 = 20,18 : x$ aufstellen und $x = 30,37$ finden müssen. Dieselben legten aber für das Oxyd die volle Zahl 80,30 zu Grunde, nämlich
$80,30 : 61,15 = 20,18 : x$ und erhielten demgemäss $x = 15,19$ (15,34 wie sie angeben).

In dieser Weise wurde die folgende scheinbare Übereinstimmung erreicht:

1 Aeq. Strychnin	334,00	84,53
1 - „Chromsäurehydrat"	61,15	15,47
$C^{42}H^{22}N^2O^4(HOCrO^3)$	395,15	100,00.

1) Gäbe man einer anderen Auffassung Raum, so liesse sich das Salz betrachten als zusammengesetzt aus

$2C^{21}H^{22}N^2O^2$	668	76,96
$2CrO^3$	200	23,04
	868	100,00.

17,02 Cr^2O^3, welche ich gefunden, würden alsdann 22,39 CrO^3 voraussetzen.

Ich versuchte ferner, eine saure Lösung eines Strychninsalzes mit neutralem chromsauren Kalium zu fällen, aber wie vorauszusehen war, entstand eine Mischung von neutralem und saurem Salze, schwankend je nach der Menge der überschüssigen Säure.

Zuletzt versuchte ich auch ein dem trichromsauren Kalium $Cr^3O^{10}K^2$ [1] entsprechendes Salz herzustellen, indem ich eine Lösung eines Strychninsalzes mit trichromsaurem Kalium, dargestellt durch Mischung von 1 Molécül Chromtrioxyd und 1 Molecül dichromsaurem Kalium, fällte. Aber bei der Verbrennung hinterliess das Salz eine dem dichromsauren Strychnin entsprechende Menge Chromoxyd, wie ja wohl nicht anders zu erwarten gewesen war.

0,369 g des Salzes lieferten anstatt 0,065 g Chromoxyd 0,063 g, entsprechend 17,06 Proc.

Aus den vorstehenden Bestimmungen der Löslichkeit der Chromate des Strychnins geht hervor, dass sich dieselben nicht zur quantitativen Bestimmung dieses Alkaloïdes empfehlen; dazu eignet sich das picrinsaure Strychnin besser, weil es sich bei 17° erst in ungefähr 10000 Th. Wasser auflöst. Auch zur Ausführung der qualitativen Reactionen zur Erkennung des Strychnins ist das Picrat vorzüglich geeignet.[2]

Pharmacie[3] bei den alten Culturvölkern.

Von Apotheker Dr. Berendes in Goslar a/Harz.

1) Bei den Indern.

Indien nannten die alten Griechen und Römer das bis zu den Zeiten Alexanders d. Gr. fast unbekannte Land jenseits das Indus, das heutige Ostindien. Seine Bewohner, die Hindus, sind eines der ältesten Culturvölker. Schon im Jahre 1500 v. Chr. etwa kam von Nordwesten ein Hirtenvolk, die Arja aus den hohen Tafelländern des Ganges herab, welches als ein entwickeltes Culturvolk erscheint

---

1) Flückiger, Pharm. Chemie 702.

2) Vergl. Flückiger, Pharmaceutische Chemie 1879. 387 und Pharmaceutische Zeitung 1886. p. 10.

3) In wie weit diese Bezeichnung ihre Berechtigung hat, dürfte aus der Abhandlung selbst hervorgehen. Als integrirender Theil der Medizin darf die Pharmacie dieselbe nicht ganz ausser Acht lassen.

mit ausgebildeter Sprache und bekannt mit der Bearbeitung des Kupfers und Eisens. Nach vielen Kämpfen eroberten die Eindringlinge den nördlichen Theil Indiens, mischten sich mit den noch im barbarischen Zustande befindlichen Eingeborenen, und aus dieser Verschmelzung entsprang der Stamm der Hindus, während sich im südlichen Theile, wohin die Eroberer nicht so zahlreich vordrangen, die Urbewohner in zahlreichen Ueberresten theilweise bis heute erhielten. Ihre erste Beschäftigung war, wie bei allen Culturvölkern, Viehzucht, Jagd und Fischfang, welche sie später, des Nomadenlebens müde, mit dem Ackerbau vertauschten und feste Wohnsitze gründeten. Eine feste Priesterkaste finden wir bei ihnen nicht, wohl aber ist das Volk im Besitze heiliger Hymnen, der Veda's, welche sich von Mund zu Mund fortpflanzten und dem ganzen ersten Zeitraume der indischen Culturgeschichte den Namen der Veda'schen Periode gegeben haben. Ihre Religion besteht in der Anbetung des Feuers, in der Verehrung des Agni, Indra, Mitra und anderer Götter. In ihrem Charakter ist eine lebhafte Phantasie, eine grosse Weichheit des Gefühls ausgedrückt, daher ihre vielfach gestaltete Götterlehre, ihr grosser Reichthum an Sagen und Märchen, ihre glänzende, bilderreiche Literatur.[1] Alles ist bei ihnen Poesie, das Gewöhnlichste und Natürlichste wissen sie mit dem Nimbus des Wunderbaren und Uebernatürlichen zu umgeben.

Bei den so hoch entwickelten geistigen Anlagen des Volkes kann es uns nicht Wunder nehmen, dass wir schon in den ältesten Zeiten deutliche Spuren der Medizin finden, um so weniger, als es wohl kein Land giebt, welches von den klimatischen Verhältnissen so begünstigt wird, als Indien, daher die Flora und Fauna so ergiebig sind. Während in den Thälern die Gluth der Sonne eine tropische Vegetation hervorruft, welche die Gewürznelke, den Zimmt, die Muskatnuss, den Ingwer, Pfeffer, das Kardamom, überhaupt die Blüthen und Früchte der Myrtaceen, Dipteraceen, Laurineen u. s. w. liefert, wird an den höher und höher ansteigenden Hügelketten des Himalaya die Intensität des Lichtes und der Wärme gemildert durch die aus den Niederungen aufsteigenden Dünste und deren Niederschläge, so dass wir hier die meisten Pflanzenfamilien unserer ge-

---

1) Vgl. Langles, monuments anciens et modernes de l'Hindostan. P. von Polden, das alte Indien.



mässigten Zone, als Ranunculaceen, Primulaceen, Cruciferen u. s. w. vertreten finden.

Die ältesten Nachrichten über die Heilkunde sind in den oben genannten Veden, dem Rig-, Sama- und Atharva-Veda niedergelegt. Die Krankheiten erscheinen als böse Geister, welche den Menschen befallen oder als Verhängnisse, welche die Götter den Menschen schicken. Ist die Krankheit eine Folge des göttlichen Zornes, so muss dieser durch Gebete und Opfer besänftigt werden, ist sie eine Folge von Zauberkünsten böser Menschen und Geister, so muss sie durch Anwendung von Heilpflanzen, welche den Dämonen feindlich sind, und durch Bannung der Seuche in andere lebende Geschöpfe behandelt werden. Das kalte Fieber wird in den Frosch, die Gelbsucht in gelbe Vögel gebannt.

Die besten und wirksamsten Heilpflanzen (hier, wie überall in den ältesten Zeiten sehen wir die Heilmittel hauptsächlich aus dem Pflanzenreiche genommen) sollen mit der heiligen Soma [1], dem „Amarita“ (Ambrosia, Unsterblich), welche aus dem himmlischen Feigenbaume auf den Himalaya niederträufelte, entsprossen sein. Die Somapflanzen werden bei Mondschein gesammelt, zwischen Steinen gepresst und der so gewonnene Brei wird unter gewissen Gebeten und Gesängen durch ein Sieb geschlagen, dessen Boden aus den Haaren von Kameel- oder Widderschweifen bestanden haben soll. Die heilige Soma, sowohl Heilmittel und Opfer, als auch Gegenstand der Verehrung selbst, bildete auch einen Trank der Götter, welcher denselben Kraft und Muth, den Menschen zugleich Segen verschafft. Dabei bilden aber die Segensprüche, welche von zwei Chören wechselweise recitirt werden, eine nicht zu unterschätzende Rolle; besonders werden „Agni“, der Feuergott, „Rudra“ die Luft, Herr der Winde angerufen. In hohem Ansehen standen auch die „Aswins“, die Vertreiber der Nacht, als Beschützer der Gesundheit; sie machen die Frauen fruchtbar und kennen alle heiligen uud wirksamen Pflanzen, die als Heilmittel zur Bereitung des Somatrankes dienen.

Von der Heilkraft der Pflanzen heisst es, sie gehen in die Glieder der Kranken ein, sie treiben siegreich die Krankheit aus dem Körper, sie vereinigen sich mit ihrem König Soma, die Krankheit zu bekämpfen, rie entreissen den Kranken der Angst und lösen den Fuss des Menschen aus den Schlingen Jowa's.[2]

1) Asclepias acida, eine Bergpflanze.

2) Atharva-Veda. 2. 1—5.



Auch die heilbringende Kraft des Wassers, der Bäder wird schon in der ältesten Zeit erwähnt. „Gesegnet seien dir, sagt der Atharvaveda,[1] die Wasser des Himmels, gesegnet die Wasser der Quellen, gesegnet die Wasser des Regens, gesegnet die Wasser der Cisternen, gesegnet die Wasser der Steppen, gesegnet die Wasser der Krüge. Wir segnen die besten Heiler, die Wasser! die Wasser sollen dich heilen, wenn der Schmerz dich niederdrückt, sie sollen dir die Krankheit vertreiben.“

Die zweite Periode der indischen Cultur beginnt mit dem Auftreten der Brahminen, Priester des Brahma, des höchsten Wesens, daher sie auch die „brahmanische Periode“ genannt wird. Sie bilden die oberste der vier Kasten der indischen Bevölkerung und haben als erste Aufgabe die, die Religion Brahma's rein zu bewahren, daher den Tempeldienst zu besorgen und die Vedas zu studiren. Ueberdies sind sie Beisitzer der Richter und Aerzte. Da sie aber bei so vielfältiger Beschäftigung sich mit der Heilkunde nicht gehörig befassen konnten, fand bald eine Trennung statt und die Bildung einer eigenen Kaste der Aerzte „Vaidya“. Sie stehen wie die Brahminen in hohem Ansehen und werden sehr geachtet. Megasthenes, welcher um das Jahr 300 v. Chr. lange Zeit als Gesandter des Seleucus Nicator am Hofe des indischen Königs Tschandragupta (Sandracottus) lebte, sagt von ihnen: „Die indischen Philosophen sind Brahminen und Sarmanen, den letzten stehen am nächsten die Aerzte. Sie leben einfach aber nicht unter freiem Himmel; sie verstehen es, die Frauen fruchtbar zu machen und durch Arzeneien die Erzeugung von Knaben und Mädchen zu bewirken. Die Heilung der Kranken führen sie in der Regel durch geeignete Speisen, nicht durch Arzeneien herbei. Am meisten schätzen sie unter den Heilmitteln Umschläge und Einreibungen, weil andere von schädlicher Wirkung sind.[2]

Sie haben Schulen, wo sowohl praktischer, als theoretischer Unterricht, letzterer im Freien ertheilt wird. Der praktische Unterricht besteht im Einüben chirurgischer Operationen, wozu sie sich (da die Berührung der Leiche verboten war) saftiger Früchte, Kürbisse, Zwiebeln, wassergefüllter Schläuche und mit Wachs überzogener Holztafeln bedienen, und im Einsammeln und Bereiten von Arzeneien. „Um gute Arzeneien zu sammeln, soll man Berge und Wälder durch-

1) l. c. 5, 19.
2) Strabo XV, p. 607 (ed. Dübner.)

streifen und von Hirten und Jägern lernen. Die besten Arzneien liefert der Himalaya.“[1]

Die Zahl der Arzneimittel ist sehr gross und entstammt allen drei Naturreichen, die meisten dem Pflanzenreiche, als die kräftigsten gelten die mineralischen, ihnen ist ein besonderes Werkchen, „Rasaratua Sawochayen“ gewidmet. Im höchsten Ansehen steht das Quecksilber. „Der Arzt, heisst es, welcher die Heilkräfte der Wurzeln und Kräuter kennt, ist ein Mensch, der, welcher die des Wassers kennt, ein Dämon, wer die Kraft des Gebetes kennt, ein Prophet, des Quecksilbers ein Gott.“[2]

Liegt es zwar in der Natur der Sache, dass von allen Zweigen der Medizin die Chirurgie zunächst cultivirt wird, so wurden die Arzneien doch auch sehr geschätzt, wie dies aus der Sanscriterzählung über die Sündfluth ersichtlich ist. Im ersten Purana (achtzehn Werkchen späterer Zeit, welche den Vedas an Wichtigkeit nahe stehen) heisst es: „Dann sollst du alle Arzneikräuter nehmen, alle verschiedenen Samen und begleitet von sieben Heiligen, umgeben von den Paaren aller thierischen Geschöpfe sollst du eintreten in die geräumige Arche und darin sicher bleiben vor der Sündfluth auf einem ungeheuren Weltmeere ohne Licht ausser den Strahlen deiner heiligen Gefährten. Als er (Satyravata) nachdachte über die Befehle des Rhagavat, sah er das Fahrzeug ankommen und stieg hinein mit den Häuptern der Brahminen, nachdem er die arzeneilichen Kriechpflanzen hineingenommen hatte.“[3]

Der ärztliche Unterricht beginnt mit dem zwölften Jahre und dauert fünf bis sechs Jahre. Die Aufnahme geschieht im Winter bei zunehmendem Monde in Gegenwart der Brahminen und Aerzte, unter Opfern, den üblichen Gebeten u. s. w.

Die medizinische Sanscritliteratur ist erstaunlich reichhaltig auf uns überkommen, und mit Bewunderung müssen wir anerkennen, namentlich wenn wir das Alter der Werke über materia medica berücksichtigen,[4] wie die alten Hindus ihre Aufmerksamkeit nicht allein auf die verschiedenen Arten der Heilmittel und die Methoden ihrer

---

1) Hessler, Sasrata I, pag. 18.
2) Vgl. Haeser, Gesch. d. Medizin. I. 25.
3) Sir W. Jones Disc. II (bei Royle S. 149.)
4) Die Vedas werden von Sir W. Jones (Disc. IX) den fünf Büchern Mosis zunächststehend gehalten. (?)

Anwendung gerichtet haben, sondern auch auf welch hoher Stufe, wie wir später sehen werden, ihre chemisch-pharmazeutische Technik stand.

Vom Atharvaveda soll der Ayarveda (d. h. die Wissenschaft des Lebens) ein Theil sein und ursprünglich aus hundert Abtheilungen zu je tausend Versen bestanden haben. Er wurde später den beschränkten Kräften des Menschen angemessen in acht Unterabtheilungen abgefasst; es sind dies: 1) Salya, Chirurgie, 2) Kaya-Chikitza, Pathologie, 3) Salakya, Behandlung kranker äusserer Theile des Menschen, als Nasen, Ohren u. s. w. 4) Bhutawidya, Behandlung der durch dämonische Einflüsse gestörten Seelenkräfte (Psychiatrie), 5) Ayada, Anwendung der Gegengifte, 6) Kaumarabhritza, Behandlung der Frauen- und Kinderkrankheiten, 7) Rasagana, Chemie, 8) Bajikarona, die Lehre von der Vermehrung des Menschengeschlechtes.

Der Ayurveda soll keinen geringeren zum Verfasser haben als Brahma selbst, der ihn schon vor Erschaffung des Menschengeschlechtes niedergeschrieben hat. Er übergab ihn einem der Halbgötter „Daksha" und von diesen wurden die beiden „Aswins" Söhne der „Sarya" (Sonne) unterrichtet, welche dann als ärztliche Begleiter der Götter diesen in ihren Kriegen chirurgische Dienste leisteten.[1] Daksha aber, nach einer Verheerung der Welt durch die Pest sich der Menschen erbarmend, verliess den Himmel und wohnte als König in Kasi, wo er von lernbegierigen Weisen aufgesucht wurde, welche seine Lehren anhörten und niederschrieben. Zu diesen gehörten auch Charaka und Susruta. Nach anderer Ueberlieferung unterrichteten die Aswins den Indra und dieser war Lehrer des Dhavantari, Atreya und Charaka-Dhavantari, der auch Fürst von Benares genannt wird, theilte dem weisen Susruta die Lehren des Himmels mit.[2]

Hinfällig ist die Annahme, dass die alten Hindus aus griechischen oder andern Quellen geschöpft haben, vielmehr sind die Vedas rein indischen Ursprungs; denn bis zum Jahre 327 v. Chr. bestand fast gar keine Verbindung zwischen Griechenland und Indien, höchstens besuchte der eine oder andere Philosoph das letztere (Skylax um 515 v. Chr., wahrscheinlich auch Pythagoras) und diesen Reisen haben wir jedenfalls das frühe Vorkommen von indischen Medikakamenten, Pflanzen- und Droguennamen in den griechischen Werken

1) Ich verweise hier auf die übereinstimmende Götterlehre der Griechen, wie sie Homer angiebt.

2) Vgl. Dietz annal. med. pag. 130.



zu verdanken. Theophrast[1] erzählt, er habe einen Inder gesehen, der im Besitze wirksamer Heilmittel gewesen. Derselbe Schriftsteller gibt vor allem Aufschluss über den Bezug indischer Droguen und Arzeneimittel.[2] Dagegen findet sich der Name „Griechen“ (oder vielmehr „Jonier Yavana“) in den Veden nirgends. Auch ist anzunehmen, dass die Hellenen schon sehr früh in indirekter Verbindung mit Indien gestanden und deren Produkte durch persischen Zwischenhandel bezogen haben. Dies scheint die Stelle eines hippokratischen Schriftstellers zu bezeugen, wo vom Pfeffer die Rede ist .... *τοῦ ἰνδικοῦ, ὃ καλέουσιν οἱ Πέρσαι πέπερι* .... indisches Mittel, welches die Perser Pfeffer nennen. (Hippocr. de morb. mol. II 84.) Als Zeugniss für das Alter und das hohe Ansehen der indischen Heilkunde gilt aber die Thatsache, dass die Vedas in mehrere andere indische (Tamul und tibetanische) und fremde (arabische, persische) Sprachen übersetzt sind. Ein ungarischer Gelehrter Csoma de Koros hat im Journ. Asiat. Soc. of Calcutta (IV. p. 1) die Uebersicht eines tibetanischen Werkes über Medizin veröffentlicht und gezeigt, dass sein Inhalt, wie der der ganzen tibetanischen Literatur dem Sanscrit im VIII. Jahrhundert entlehnt ist.[3] Die Priorität der Inder in Betreff des chemischen Könnens und Wissens finden wir von einem Schriftsteller bestätigt, dem wir das beste und competenteste Urtheil zutrauen müssen: der arabische Gelehrte und erste praktische Chemiker Geber (Abu Dschafer el Gabir) gesteht geradezu, dass sie (die Araber) alle ihre Kenntniss von der Metallverwandlung aus indischen Schriften entlehnt haben.

Die beiden bedeutendsten Werke der medizinischen Sanskritliteratur sind der Ayurveda des Charaka und Susruta. Der letztere ist bis jetzt zuerst und vollständig in's Lateinische übersetzt.[4]

1) Theophr. hist. plant. IX 18. 9.

2) idem l. c. IX. 7 u. a. m. O.

3) Vgl. Royle J. F. (An essay of the antiquity of Hindos medicine London). pag. 47.

4) Totam notsram metallorum permutandorum scientiam quam ex dictis antiquorum philosophorum abbreviamus etc. (De perfect. magisterii lib. 1. praef.)

5) Susratas Ayarvedas, id est medicinae systema a venerabili Dhavantare demonstratum a Susruta discipulo compositum. Nunc primum et Sanscrita in Latinum sermone vertit, introductionem, annotationes et rerum indicem adjecit Dr. Fr. Hessler. Erlangae 1844.

Susruta ist sowohl der Name des angeblichen Verfassers, als auch der Titel des Werkes. Dieses selbst ist in Form des Dialogs zwischen Susruta und Dhavantari geschrieben. Da Susruta niemals von sich selbst als dem Verfasser redet, so schliesst Meyer[1] daraus, dass ein ungenannter Dritter des Buches eigentlicher Autor sei.

Es zerfällt in 3 Bände oder sechs Bücher: 1) Sutrasthana (liber principiorum) (Einleitung), 2) Nidana (Pathologie), 3) Sarira (Anatomie), 4) Chikitsita (Therapie), 5) Kalpa (Gifte und Gegengifte), 6) Uttara (letzter Traktat, Verschiedenes). Jedes Buch schliesst mit den folgenden oder ähnlichen Worten: „So ist im Susruta, welches verfasst ist von dem erhabenen Lehrer Susruta und die Lehre des Ayurveda enthält, vollendet das Buch“ (.... folgt der betreffende Name). Das erste Buch enthält bunt durcheinander Medizinisches und Naturwissenschaftliches. Die belebten Wesen entstehen nach der Ansicht des alten Hindugelehrten auf vierfache Art: 1) durch Dunst (Wärme) a calore orta, Insekten, Würmer, 2) aus dem Ei ovipara, Vögel, Reptilien, 3) aus dem Keim a germinibus orta, Frösche, Käfer, 4) durch Zeugung, vivipara Thiere (Vieh, Raubthiere). Von den Thieren ist der Mensch das höchste und vollkommenste und seine Anlage zu Krankheiten steht im Verhältniss zu seinem complicirten Bau. Die Vegetabilien (Pflanzen) werden eingetheilt in bewegliche, mobilia und unbewegliche, stabilia.

Auf sehr hoher Stufe der Ausbildung steht die Chirurgie der Inder; es wird mit vielem Verständniss gehandelt vom Aufschlitzen, Spalten, Ausschneiden, Einimpfen, Punktiren mittels glühender Nadeln, Sondiren, Nähen, vom Aderlass; ein Kapitel (I. 8) handelt allein von der Beschreibung der Messer, deren zwanzig Formen aufgezählt werden. Ferner wandten die alten Hindus die Schröpfköpfe, eigentliche cucurbituli, Cylinder, die oben mit Leinwand verschlossen waren, durch welche das Blut ausgesogen wurde, das Brenneisen, die Blutegel und Cauterien an. Als Klystierspritze diente eine Thierblase mit silberner oder goldener Kanüle. Von Blutegeln werden zwölf Arten genannt, jedoch waren sechs davon giftig, und zwar der schwarze, buntgestreifte, hydraähnliche, irisfarbige, gefleckte und der dem Sirium myrtifolium ähnliche. Sie entstehen aus dem Urin giftiger Fische, Frösche und Insekten, aus faulen Substanzen und schleimigen Gewässern.[2]

---

1) Meyer, Gesch. d. Botanik III. S. 11.

2) Hessler, Susrata I. pag. 26.



Die Aetzmittel hatten drei Grade, es gab ein lixivium causticum mite, mediocre und acre. Sie wurden bereitet durch Verbrennen vielerlei Pflanzen — Butea frondosa, Erythrina fulgens, Terminalia belerica, Cassia fistula, Symplococos racemosa, Ascelepias gigantea, Musa paradisiaca, Nerium odorum, Jasminum angustifolium etc. — Auslaugen der Asche mit dem Sechsfachen Wassers oder Urins und Eindampfen der Flüssigkeit. Es geschah dieses mit besonderer Feierlichkeit; der Arzt (medicus purus) suchte in den Bergen ein besonders schönes Exemplar der Bignonia coerulea indica, zündete ihr zu Ehren Rauchwerk an und riss sie am folgenden Tage ab. Dann begann er unter Anstimmung des Hymnus: Macht des Feuers, grosse Macht, deine Macht soll nicht untergehen! hier stehe ausgezeichnete! leite mein Geschäft, nach Vollführung meiner Arbeit solltst du eingehen in den Himmel Indra's,[1] seine Arbeit.

Grosses Gewicht legt Susruta auf die diätetische Behandlung und diätetischen Mittel. Zu diesen gehört besonders das Wasser, die Milch, der Honig, der Wein, der Reis und andere Getreidearten und Gemüse.

Beim Wasser unterscheidet Susruta das aus der Luft und das aus der Erde kommende; ersteres ist entweder Regen- oder Schneewasser oder solches, das vom Nebel oder Reif herrührt. Unter den aus der Erde kommenden Wässern nennt er auch das alkalische. Am meisten empfiehlt er das gekochte, verwirft aber das destillirte Wasser. Als Reinigungsmittel des Wassers dienen Strychnos potatorum, Fasern von Nymphaea odorata, Gonthiala, die Wurzel von Valisneria octandra, pannus (ein Zeugstreifen, vielleicht zum Filtriren durch Abtropfenlassen und gelöste Perle.[2]

Unter den verschiedenen Milchsorten hält er die Frauen- und Kuhmilch für die beste, letztere nennt er elixirum vitae.[3]

Beim Honig unterscheidet er den schwarzen, von der grossen, den hellen (mel pallidum) von der kleinen Biene, den kupferfarbigen, den Opferhonig (mel litabile), den von Anethum sowa, von Cordia latifolia und den Blätterhonig. Unter den drei letzten Arten haben wir wohl Mannasorten zu verstehen. Der Honig bildet auch ein geschätztes Arzneimittel, wie nicht minder der Zucker, von dem folgende Arten angeführt werden: Saccharum rubrum, s. silvaticum, s. grande,

1) l. c. pag. 21.
2) Hessler, I. pag. 115. 119.
3) idem l. c. pag. 118.

s. Sataporakum, s. ligneum, s. aculeatorum foliorum, s. Nepalense, s. longis foliis s. globos formans, s. Hedysari und s. a. floribus Bassiae latifoliae ortum. Der Zucker wird roh und gereinigt angewandt. Da einigen Arten, unter anderen s. globos formans abführende Wirkung zugeschrieben wird, so haben wir es hier wieder unzweifelhaft mit Manna-Arten zu thun.[1]

Vom Wein wird nur junger und alter, Reben- und Palmwein genannt.

Ein hochwichtiges diätetisches Mittel ist der Reis, von dem mehrere Arten angeführt werden, der beste ist Oryza rubra und O. praecox.

Von den Getreidearten werden erwähnt: Oryza montana, Paspalum frumentaceum, Cyperus rotundus, Allium Cepa, Hordeum hexastichon, Sesamum orientale, Phaseolus mirgo und lobatus, Pisum, Cicer, Lens etc.[2]

Eine lange Speisekarte gibt die Fleischgerichte für Gesunde und Kranke; mit Ausnahme weniger giftiger Exemplare wird das Fleisch fast aller Land- und Seethiere Indiens genossen und gegen irgend welche Uebel empfohlen.[3]

Die eigentlichen Arzneimittel zerfallen in bewegungsfähige (mobilia) und nicht bewegungsfähige (stabilia). Zu den ersteren gehören alle Thiere, zu den letzteren die Pflanzen, Mineralien und Erden. Susruta theilt alle Heilmittel in 37 Klassen, geordnet nach den Krankheiten, gegen die sie angewandt werden; die grössere Zahl, über 600, sind Pflanzen und Pflanzenprodukte, unter denen sich als einziges ausserindisches Mittel die Asa foetida findet. Beim Einsammeln der Pflanzen soll der Arzt darauf sehen, dass er sie aus einem Boden nimmt, der keine ungünstigen und schädlichen Eigenschaften besitzt und nach Norden zu liegt.[4] Von den uns bekannten Pflanzen mögen genannt werden:[5] „Akota“ Areca Faufel (Catechu) „Aksha“ Terminalia Belerica, „Agni“ Semicarpus anacardium, „Ajaji“ Cuminum Cyminum, „Akasa“ Linum usitatissimum, „Atichhatra“ Pimpinellum anisum, „Amala“ Plumbago zeylanica, „Abda“ Cyperus rotundus, „Abhira“ Asparagus racemosus, „Ambhoja“ Nelumbium speciosum, „Ambica“ Tamarindus indica, „Aragbadha“ Cassia fistula,

1) idem l. c. pag. 120 sqq.

2) Hessler, I. pag. 131 sqq.

3) idem l. c. pag. 135 sqq.

4) idem l. c. pag. 89.

5) Die Bestimmungen der indischen Pflanzennamen rühren nach Angabe Hessler's hauptsächlich von Roxburgh, Ainslie und Amara-Kosha her.

„Aravinda" Nymphaea Nelumbo, „Arka" Asclepias gigantea, „Arkamula" Aristolochia indica, „Atabu" Cucurbita legenaris, „Asvatta" Ficus religiosa, „Asvamara" Nerium odoratum, „Ardraka" Amomum Zingiber, „Ikshu" Saccharum officinarum, „Ikshwaku" Cucumis Colocynthis, „Indicava" Nymphaea coerulea, „Istha" Ricinus communis. „Uchchata" Allium sativum, „Utpala" Costus speciosus, „Udumbara" Ficus carica, „Unmatta" Datura Metel, „Upakunchita" Elettaria Cardamomum, „Upskulya" Piper longum, „Krishna" Piper nigrum, (Der Pfeffer bildete einen wesentlichen Bestandtheil des sogenannten „indischen Mittels" (*ἰνδυκὸν φάρμακον*) daher *ἰνδικόν* allein bei den Griechen oft Pfeffer bedeutet. Die Wurzel (*πεπερέως ῥίζα*) war nach Dioscorides ein Lieblingsmittel der indischen Aerzte), „Kataka" Strychnos potatorum, „Kadala" Musa sapientum, „Kanya" Aloe perforata, „Kanalottara" Carthamus tinctorius, „Karavi" Asa foetida, „Kola" Zizyphus Jujuba, „Karkaru" Curcuma Pepo, „Kolama" Oryza alba, „Kahlara" Nymphaea Lotus, „Kakamachi" Solanum indicum, „Kanchani" Curcuma longa. Diese Pflanze wird unter ihrem Namen von den Griechen nicht erwähnt und man nimmt daher an, es sei Cyperus indicus (*κύπερος ἰνδικός*) des Dioskorides, mit dessen Beschreibung die des Plinius[1] übereinstimmt: „Est et per se indica herba, quae Cyperis vocatur. Zingiberis effigie, commanducata Croci vim reddit". — „Karpasa" Gossypium herbaceum, „Kasmirajanma" Crocus sativus, „Kunduruku" Boswellia thurifera, „Kumudini" Menyanthes cristata, „Kulayoga" Alpinia Galanga, „Kustumburu" Coriandrum sativum, „Gundhasara" Santalum album, „Gaura" Sinapis alba, „Jatamansi, Jatila" Valeriana Jatamansi. Narde (*νάρδος* des Dioskorides) lieferte ein im Alterthume berühmtes wohlriechendes Oel, „Jambiru" Citrus acida, „Jola" Andropogon Schoenanthus, „Tambula" Piper Betel, „Tila" Sesamum orientale, „Tiva" Symplococos racemosa. „Tvacha" Laurus Cassia lieferte das als Aroma berühmte Malabathrum, „Daru, Devadaru" Pinus lieferte den Terpentin, „Dhatri" Phyllantus Emblica, „Dhyama" Artemisia, „Nala" Nelumbium speciosum, „Naranga" Citrus Aurantium, „Nalikera" Cocos nucifera, „Nivovisha" Curcuma Zedoaria, „Nili" Indigofera tinctoria, „Bhanga" Cannabis sativa, „Madhuka" Glycyrrhiza glabra, „Mahavriksha" Euphorbium antiquorum, „Matulungaka" Citrus medica, „Mulaka" Raphanus sativus, „Yamani" Ligusticum, „Lata" Cardiospermum Halicacabum,

1) Plin. hist. nat. XXI. 18. (70).

„Vacha" Acorus Calamus, jedenfalls der *κάλαμος ἀρωματικός* des Dioskorides, und „Dhsarira" Calamus odoratus des Avicenna, beide behchrieben besonders ein Acorum[1] „Spingavera" Zingiber officinale, „Soma" Asclepias acida, „Akshota" Croton moluccanum. Auch die Rhabarber gehört nach Galen's Zeugniss[2] in den indischen Arzeneischatz; unter den bestimmten Arzeneipflanzen Susrutas findet sie sich nicht.

Als Narkotika des indischen Heilschatzes bezeichnet Royle nach dem Ayurveda Charaka's „Amnita" Aconitum, (Hessler übersetzt dagegen Amnita durch Menispermum cordifolium oder glabrum) Phyllanthos Emblica, Terminalia citrina. „Aiphea" Opium (dieses kommt in der ganzen materia medica Susruta's nicht vor, überhaupt finden sich keine Papaveraceen darin). Die Wurzel von Nerium odoratum, Asclepias gigantea, „Haschisch" Cannabis indica (wahrscheinlich des Nepenthes (*νήπενθες*) schmerzstillende, vergessenmachende Mittel Homer's) Strychnos nux vomica und Cocculus indicus.

Unter den Pflanzenprodukten finden sich verschiedene Harze, das Bdellium, der Weihrauch, Olibanum, Benzoë, besonders der Terpentin, und viele Oele, als oleum Ricini, ol. Lini, ol. Carthami tinctorii, ol. Andrapogonis serrati, ol. Asclepiadis giganteae, ol. Convulvuli Turpeti, ol. Sinapis dichotomae, ol. Sesami, ol. Crotonis moluccani, ol. Cocos etc.[3]

Sehr wenig Anwendung haben die Pflanzensäfte, nur an vereinzelten Stellen wird ihrer Erwähnung gethan,[4] nirgends aber der Bereitungsweise, z. B. von Lycium indicum; es ist dies sowohl die Pflanze als auch das heute noch in Indien gebräuchliche Extrakt (wahrscheinlich von Berberisarten). Auch die Amurca (sedimentum olei) Oelsalz, dessen Beschreibung Dioskorides liefert, war bei ihnen ein geschätztes Heilmittel. Höchst beachtenswerth sind die durch Gährung und Destillation aus Pflanzen und Pflanzentheilen hergestellten Flüssigkeiten. Susruta unterscheidet liquores spirituosi, sicerae (sicera war das Scherbeth der alten Juden) und liquores destillati. Der liquor spirituosus wurde aus Reis und Gerste bereitet,[5] ferner aus

1) Avicenna canon med. II. pag. 306.
2) Galen (ed. Kühn). Tom. XII. pag. 780, 782.
3) Hessler, I. pag. 123.
4) Idem l. c. pag. 97.
5) Glumae oryzae liquor fermentatus calefacit, gratus est etc. Hessl. I. pag. 130 und pag. 111.

verschiedenen Pfefferarten, Caesalpinia bonducella, Plumbago zeylanica u. a. Von diesen werden sechs Pala mit einem Kudava Zizyphus Jujuba und einen Kudava der drei Myrobalanen zu Pulver verarbeitet. Dieses wird mit sieben Kudova Wasser, einem halben Kudava Eisen und einer halben Tula[1] Zucker in ein Fass gegeben, das vorher gut gereinigt und dann mit Pfeffer, Honig und Butter ausgestrichen ist. Dann wird es gut verschlossen, sieben Tage und Nächte hindurch in einem Gerstenkorbe (hordaceo corbi) der Ruhe überlassen.

Die sicera stellt der alte Hinduarzt auf folgende Art dar: Der Saft von Dalbergia Sisu und Mimosa ferruginea, ferner Jasminum auriculatum, Premna spinosa, Ruta graveolens und Trichosanthes dioica werden einzeln gekocht, dann mit Ferment versetzt und der Gährung überlassen. Auch aus Ficus indica, Cassia fistula kann die sicera bereitet werden.

Betreffs der spiritus, liquores destillati sagt Susruta: Drei Theile heisses auf die Asche von Butea frondosa gegossenes und abgekühltes Wasser und zwei Theile rohen Zucker gebe der Arzt nach Art der liquores spirituosi. Weiter redet der Verfasser von spiritus destillatus, liquor alcoholisatus,[2] liquor spirituosus a Brassiae latifoliae floribus destillatus, spiritus ex uvis et saccharo (Rum) destillatus und zwar im Gegensatze zum liquor coctus, (sic coctus liquor destillati spiritus vi et colore praeditus liquor est), so dass wir es unzweifelhaft mit den Produkten der (nach Geber's Ansicht sogenannten aufsteigenden) Destillation zu thun haben. Ob diese aber unsern jetzigen Begriffen entsprechen, dürfte sehr schwer zu entscheiden sein, da nirgends weder ein Apparat noch der Vorgang selbst beschrieben wird. Das Wenige, was Susruta angiebt, dient eher dazu, das Urtheil zu verwirren. Wenn übrigens Royle an vielen Stellen seines ausgezeichneten Werkchens hervorhebt, und der früher genannte arabische Gelehrte Geber, in diesem Falle eine Autorität ersten Ranges, versichert, dass die Inder im Besitze vorzüglicher chemischer Kenntnisse gewesen seien — dass sie die Darstellung und Natur der Laugensalze verstanden, haben wir bereits gesehen — so brauchen wir keinen Anstand zu nehmen, ihnen auch in der

---

1) Pala etwa = 60 g. 1 Kudova = 270 g. 1 Tula = 6½ Kilog.

2) Alkohol bedeutet hier wie bei den Arabern eine Substanz von grosser Feinheit, bei den letzteren besonders ein sehr feines Pulver.



Kenntniss und den Gebrauch des Destillationsverfahrens, dieses so wichtigen chemisch-pharmaceutischen und technischen Hülfsmittels, die Priorität zuzuerkennen. Sie haben sie Jahrhunderte lang betrieben, sagt Royle weiter, und die Art, wie die Eingeborenen von Chatra noch bis in die neue Zeit die Rosenessenz, das Kalmusöl destilliren, die rohe Einfachheit ihrer Apparate, sowie deren Alter und Verbreitung drücken dieser unstreitig den Stempel der Originalität auf.

Das Thierreich liefert folgende Mittel in den Arzeneischatz: Den Blutegel, den Scincus officinalis, eine Eidechsenart, von der eine Species noch heute im nördlichen Aegypten gebraucht wird, die Canthariden, nach Dioskorides eine Art Mylabris; M. Cichorei ist nach Royle (der als Arzt der Armee längere Jahre in Indien weilte) noch jetzt dort häufig im Gebrauch; ein Insekt Foetor dient gegen Cepra, Eidechsen und Mäuse gegen Würmer, Husten und Catarrh,[1] ferner vor allen die Milch von Kühen, Ziegen, Schafen, Pferden, Elephanten, Büffeln und Menschen, die Molken, Käse und Butter; letztere bildet sowohl roh als geklärt (butyrum clarificatum) ein sehr häufig innerlich und zu Salben angewandtes Mittel. Gegen Augenkrankheiten wird die Butter von Menschenmilch als ambrosiae simile gerühmt.[2] Weiter finden wir das Fett, besonders der Schweine, die Galle, den Urin, namentlich der Kameele, innerlich und äusserlich, die Klauen, Haare, Haut und Excremente der Thiere zu Räucherungen im Gebrauch. Die Hoden verschiedener Thiere, auch des Moschus moschiferus dienten als stimulantia und gegen Impotenz.[3] (Es ist eigenthümlich, dass die indische Bezeichnung des Moschusthieres „Kustoree oder Kusturi“ mit der griechischen des Bibers *κάστορος* (castor) übereinstimmt). Auch der Bezoar orientale, ein im Magen der Ziegen sich findender eigenthümlicher Stein, wird in verschiedenen Krankheiten empfohlen.

Den bedeutungsvollsten Abschnitt der Arzeneimittellehre der Hindus bilden diejenigen Medikamente, welche aus dem Mineralreiche stammen. Sie sind verhältnissmässig zahlreich und beweisen nicht ungewöhnliche Kenntnisse der Inder in der Chemie. Holzkohle und Schwefel waren ihnen frühzeitig bekannt; die erstere gewannen sie aus verschiedenen Pflanzen, welche sie je nach dem Zwecke, dem

1) Hessler, II. pag. 92 u. 93.
2) Idem l. c. I. pag. 122.
3) Idem l. c. I. pag. 154.

die Kohle dienen sollte, auswählten. Erdpech diente gegen Krankheiten der Leber und Harnwerkzeuge.[1] Gold, dessen häufiges Vorkommen in Indien Plinius erwähnt (aurum invenitur in nostro orbi ut omittamus indicum a formicibus eruitum)[2] wird in dünne Blättchen geschlagen, sechs bis sieben Mal geglüht und in verschiedenen Flüssigkeiten abgelöscht. Diese werden als das stärkste Tonikum dem Kranken gereicht; auch im metallischen Zustande diente es in Elixiren zur Verlängerung des Lebens.[3] Aehnlich verfuhren sie mit dem Silber. Ferner kannten und gebrauchten sie das Zinn, Blei, Kupfer und Weisskupfer (cuprum album)[4] das Antimon, Zink, das Eisen als ferrum pulveratum innerlich und äusserlich[5] das Arsen und Quecksilber, ebenso die Oxyde und Schwefelverbindungen der meisten von den genannten Metallen. Der Eisenrost (robigo ferri) diente mit Ingwer und Zimmt gemischt als Tonikum und Gegenmittel bei Vergiftungen, der lapis magnes (Magneteisenstein) ebenfalls als Gegengift und gegen Gonorrhoe,[6] das Kupferoxyd[7] (calx aeris) gelbes und rothes Schwefelarsen gegen lepra, weisses Arsen (arsenige Säure) mit Pfeffer und aromatischen Kräutern bei Wechselfiebern. Das Quecksilber wurde, wie früher erwähnt, sehr geschätzt und für die Darstellung des Zinnobers hatten sie mehrere Vorschriften.

Von Salzverbindungen weist der indische Arzeneimittelschatz Koch- und Seesalz auf (sal culinarium, murias sodae impurus, sal fossile, sal marinum),[8] welches an den Ufern des Jumna und an der Küste des Sees Samur, sowie nach Susruta durch Verdunsten des Seewassers des bengalischen Busens und als Steinsalz aus dem Felsen Purjal gewonnen wurde. Ferner die kohlensauren Natron- und Kalisalze, den Salpeter, Borax (.... et acre Kali boracicum dicitur,

---

1) Hessler, l. c. I. pag. 93.
2) Plin. hist. nat. XXX III. 4.
3) Hessler, II. pag. 155.
4) Idem l. c. pag. 153.
5) Idem l. c. pag. 94.
6) Idem l. c. II. pag. 95.
7) Idem l. c. pag. 142.
8) Bei einigen alten Schriftstellern kommt der Ausdruck Sal indus vor; ob damit Saccharum officinale, oder Thebashir der Araber, die im Bambusrohr sich findende Kieselsäure, oder vielleicht der Weinstein (Tartarus) gemeint sei, steht bei den Sanscritgelehrten nicht fest.

excellens, suave, gratum, elixirium vitae etc.)[1] Von der Eigenthümlichkeit des Bodens in manchen Gegenden und von der trockenen Witterung zu manchen Zeiten des Jahres rührt es her, dass in Indien einige Salze aus dem Boden ausblühen oder mit grosser Leichtigkeit aus demselben ausgewaschen werden können, so das salpetersaure Kali (Kali salinarum, nitras potassae)[2] der salpetersaure Kalk, das kohlensaure und schwefelsaure Natron; auch lieferte die Asche von Musa sapientum und Butea frondosa, die sehr häufig erwähnt werden, ihnen das Kaliumcarbonat, während sie durch Verbrennen der Salsole und Salicornia das Natroncarbonat gewannen. Da ferner Geber mit der Caustification der Alkalien durch ungelöschten Kalk bekannt war, so lässt sich nach seinen obigen Worten mit Fug und Recht annehmen, dass auch die Inder mit derselben Operation vertraut waren. Der Alaun „Phitkara" fand sowohl in verschiedenen Künsten, als auch in der Medizin Anwendung. Auch der Salmiak „Navachara" war ihnen bekannt, und zwar folgert Royle dieses aus der Art, wie sie ihre Ziegel brannten. Es geschah nämlich mittels Thierdünger, wobei sich in der Regel das Salz auskrystallisire und an der nicht gebrannten Seite des Ofens fände. Sicherer ist es nach Ainslie. Er beschreibt die Darstellung des Ammonium tamulisch „Navachara acranum", welches als örtliches Reizmittel, zum Niesen bei Schwäche, Ohnmachten und hysterischen Anfällen diente, auf folgende Weise. Nimm von Navacharum (Salmiak) ein pollum, von Simie chunambou (Kreide) zwei pollum, trockne die beiden Ingredienzen sorgfältig, mische sie dann und sublimire bei starker Hitze.[3] Derselbe Gewährsmann belehrt uns weiter, dass die Chemie in einem besonderen Sanscritwerke, Rasarachna Samochayem behandelt werde.[4] Eisen- und Kupfervitriol dienten zur Beseitigung von Stein- und Blasenkrankheiten.[5] Sehr interessant ist die Beschreibung des Processes zur Gewinnung einer Art Calomel und Sublimat. Zu diesem Behufe wird zuerst durch Verreiben von Quecksilber und Schwefel ein Sulfuret gebildet und von diesem in einem Gefässe, welches halb mit Ziegelsteinen gefüllt ist, eine Schicht über eine Lage Kochsalz gelegt. Ueber dieses Gefäss wird ein anderes

1) Hessler, l. c. pag. 153. Nitrum Svarjika (?) Natron, Borax, Kali coctum, Romakal (?)

2) Idem II. pag. 128.

3) Dr. Ainslie, mat. med. of Ind. I. pag. 367.

4) Hessler, l. c. II. pag. 494.

5) Idem I. pag. 93.

gestülpt und gut verklebt. Das Ganze muss zwölf Stunden lang über starkem Feuer stehen; — „nach dem Erkalten werden sich die sauren Quecksilbersalze an dem oberen Theile des Gefässes finden.“ [1] Ferner giebt Dr. Heyne, welcher eine indische Abhandlung über Medizin übersetzt und in seinen Tractats on India veröffentlicht hat, aus dieser eine Anweisung zur Bereitung der Zinkblumen (Zinc. oxydat.), ebenso des Eisen-Cendurams (Ferr. oxydul. nigr.) und lehrt, dass die Hindus die Farbe der metallischen Arzeneimittel als Hauptunterscheidungsmerkmal ihrer Güte betrachteten.[2] Ob die alten Hindugelehrten auch die Darstellung der Säuren kannten und ihnen darin die Prioritätsrechte vor den Arabern gebühren, ist wohl kaum zweifelhaft. Der Essig war ihnen bekannt; die Schwefelsäure bereiteten sie durch Verbrennen von Schwefel mit Salpeter in starken irdenen Gefässen und nannten sie Schwefelessenz „Gundukka atter.“ Salpetersäure gewannen sie durch folgendes Verfahren: Sie vermischten Salpeter und Alaun mit einer Flüssigkeit, welche sie dadurch erhielten, dass sie ein Stück Zeug über dicht stehende Pflanzen von Cicer arietinum (Kichererbse oder indische Bohne) ausbreiteten; das durch den Thau feucht gewordene Gewebe sog. die Säure und das säuerliche Salz, welches an der Oberfläche der Blätter und junger Sprossen sich absondert und nach Vauquelin's Untersuchung aus Klee- und Essigsäure besteht, auf und wurde abgepresst. Mit derselben Flüssigkeit bereiteten sie durch Vermischen mit Kochsalz und Alaun die Salzsäure. Die Gemische wurden in feuerfesten Gefässen von Thon stark erhitzt und so lange destillirt, bis alle Säure entbunden und in einer Vorlage verdichtet war.[3]

Als Brechmittel wandte Susruta die Früchte von Vangueria spinosa an, sie bildeten ein hervorragendes Specificum und fehlten in keiner Zusammensetzung; ferner Achryontes aspera, Asclepias gigantea, Melia ozidaracta, Andropogon serratus, Physalis flexuosa u. a.[4] weiter die Edelsteine, das Kupfer und Weisskupfer, Blei und Zinn.[5] Als berühmtestes Abführmittel galt die Wurzel von Convolvulus Turpethum album (Trivorit), ferner die Früchte von Terminalia Chebula, Ricinusöl, das Wasser von Euphorbia antiquorum, ebenso Antherum

1) Dr. Ainslie, l. c.
2) Royle, S. 53.
3) Idem l. c. S. 42.
4) Hessler, I. pag. 107.
5) Idem l. c. pag. 96.

tuberosum, Cassia fistula, Symplocos racemosa, Phyllanthus Emblica und das Salz. Sie werden selten als einfache Mittel verordnet, meist fertigt der Arzt unter einem gewissen Ceremoniell ein zusammengesetztes Medikament an, begleitet von Anrufungen der Götter und von Segenssprüchen, welche der Arzenei die rechte Weihe und Wirkung verleihen. Ein solches vomitivum compositum ist z. B. folgendes: Die reifen, nicht zu grünen oder gelben Früchte der Vangueria spinosa werden mit Poa cynosuroides in Wasser gelöst, mit Kuhdünger bestrichen und in Reis oder Gerste gekocht, dann mit Terminalia Bellerica, Phaseolus Mungo und radiatus, Reis und sonstigen Körnern acht Nächte (und Tage) hindurch angesetzt und gerieben. Dann nehme der Arzt hinzu Echites antidysenterica und langen Pfeffer und trockne Alles in der Sonnenhitze. Darauf wird geronnene Milch, Honig und Sesam hinzugegeben, alles getrocknet und in passende Gefässe abgefüllt. Eine Handvoll dieses Gemisches wird in einem warmen Aufguss von Saponanthus indica und Honig oder anderen Substanzen einen Tag und eine Nacht gerieben, mit Honig und Steinsalz gemischt und vom Arzt, das Gesicht nach Norden gewandt, dem Kranken, der nach Osten blickt, gegeben. Der Arzt spricht dabei die Segens- und Beschwörungsformel: „Brahmas, Dakshas, Aswini, Rudrae, Indras. Erde, Mond, Sonne, Feuer, Luft. Rishes, die Schaaren der jährigen Pflanzen und die Heere der Bhurta sollen dich hüten. Ein Lebenselixir, wie die Ambrosia der Risha und Götter, wie der Nektar der erhabenen Huya, soll dir diese Arzenei sein!“ [1]

Auch an abergläubischen Uebertreibungen war die Heilmittellehre der Inder nicht arm, besonders zeigen sie sich in den Vorschriften zu den Lebenselixiren und Stimulantien. Wer Schönheit erlangen will, trinke ein Dekokt aus Serium myrtifolium, Datura Metel, Liquiritia glabra und Gold. — Sesamöl zu einem Dekokt von Justicia ganderussa, Arum campanulatum und Morus indica gemischt, gesegnet und tausend Mal genossen giebt, Verstand und langes Leben. Ein Hauptmittel ist Semicarpus Anacardium. Der Mensch, heisst es, geht in das Haus, ordnet die Pflanzen, und nachdem er Nachmittags mit kaltem Wasser besprengt ist, geniesst er die gekochten Körner von Oryza sativa und praecox mit Milch, Zucker und Süssholz. Dieses setzt er sechs Monate hindurch fort, dann wird er

1) Hessler, I. pag. 107.

von allen Fehlern befreit, erhält Kraft und Schönheit, Sprache und Gehör werden vermehrt und er kann ein Alter von hundert Jahren erreichen.[1]

Unter den amatoriis (Liebesmitteln) nimmt der Reis eine hervorragende Stelle ein, ferner sind es Phaseolus radiatus, Allium sativum und die Hoden einer grossen Anzahl Thiere. Eine wunderbare Composition ist die folgende: Das Pulver von Sesamum orientale, Phaseolus radiatus, Convulvulus paniculatus wird mit Saccharum officinarum und crudum gemischt, getrocknet und gerieben, dann mit Salz, Schweinefett und Wachs zu einem Brei angerührt. „Vir, heisst es, hac pulta comesa centum mulieres inire potest.“[2]

(Schluss folgt.)

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Eigenschaften und Reactionen des Aconitin. — Am Schluss einer sehr eingehenden Arbeit „Beiträge zur Kenntniss der Alkaloïde des Aconitum Napellus“ berichtet A. Jürgens über die Eigenschaften und Reactionen des von ihm selbst dargestellten reinen Aconitins Folgendes (in Nachstehendem kurz zusammengefasst): Das Aconitin krystallisirt wasserfrei; die Krystallformen variiren einigermaassen, je nachdem es aus einer Lösung in Weingeist, Aether oder Chloroform krystallisirt; aus wässriger Lösung hinterbleibt das Aconitin amorph. Auf die Zunge gebracht, erregt Aconitin ein langes anhaltendes Prickeln und Brennen, wozu bei grösseren Dosen noch Würgegefühl im Schlunde hinzutritt, es schmeckt aber nicht bitter. Es ist in (rund) 64 Theilen absoluten Aether, 37 Th. absol. Alkohol, 2800 Th. Petroläther von 0,670 spec. Gew., $5^1/_2$ Th. Benzol und Chloroform, und 750 Th. Wasser löslich; in heissem Wasser erweicht es nicht. — Farbenreactionen mit Phosphorsäure, Schwefelsäure und Zucker, Phosphor-Molybdänsäure und Ammoniak u. s. w. kommen dem reinen Aconitin nicht zu; diese, von verschiedenen Autoren angegebenen Reactionen sind lediglich bedingt durch die Gegenwart eines braunschwarzen harzähnlichen Körpers (der die Reindarstellung des Aconitins sehr erschwert, dessen Beseitigung dem Verf. aber gelungen ist), von dem ganz geringe Mengen genügen, um mit den vorher genannten Reagentien violette, röthliche oder bläuliche Färbungen hervorzurufen. — Durch eine Farbenreaction ist demnach die Erkennung des Aconitins nicht möglich, dieselbe gelingt aber leicht auf mikrochemischem Wege, wenn man einerseits von der leichten Krystallisirbarkeit des jodwasserstoffsauren Aconitins und dessen Schwerlöslichkeit in Wasser bei Gegenwart von Jodkalium Nutzen zieht, andrerseits das in Bezug auf Farbenänderung negative Verhalten des Aconitin zu oxydirenden und reducirenden Agentien im Auge behält. Man verfährt am Besten so, dass man eine ganz

---

1) Hessler, II, pag. 154, 156.
2) Idem l. c. pag. 150.

geringe Menge (circa $^1/_{10}$ mg) Aconitin auf ein Uhrschälchen bringt, in einem Tropfen essigsäurehaltigen Wassers löst und einige Körnchen Jodkalium hinzugiebt; man lässt bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten und bemerkt nun bald neben den regulären Jodkaliumkrystallen wohl ausgebildete (scheinbar) rhombische Tafeln, an den spitzen Kanten mit mehr oder weniger weitgehenden Abstumpfungen: Jodwasserstoffaconitin. Auch schiefkreuzförmige Durchwachsungen kommen mitunter zur Beobachtung; sollte die Gegenwart des festen Jodkaliums stören, so kann dieses durch ein Tröpfchen Wasser in Lösung gebracht werden, das Aconitinsalz bleibt ungelöst. Verf. hat in dieser Weise noch $^1/_{200}$ mg Aconitin darthun können.

Die Alkaloïd-Gruppenreagentien zeigen folgendes Verhalten: Jodwasser ruft noch in einer Lösung 1 : 20000 einen röthlichbraunen Niederschlag hervor, der nach einigen Stunden verschwindet; die Flüssigkeit ist dann farblos. Kaliumquecksilberjodid und Bromwasser rufen bei dieser Verdünnung nur Trübung hervor, bei Lösungen 1 : 10000 geben sie Fällung. Analog verhalten sich Brombromkalium, Kaliumwismuthjodid und Jodjodkalium; durch Goldchlorid, Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure wird Aconitin in Lösung 1 : 5000 angezeigt, durch Pikrinsäure in 4000-facher, durch Tannin und salpetrigsaures Kali noch in 2000-facher Verdünnung. — In Bezug auf die unklaren Angaben Hager's über das Verhalten des Aconitins zu Silberlösung sagt Verf., dass krystallisirtes Aconitin in alkoholischer Lösung auf Höllensteinlösung reducirend einwirkt und dass die Intensität der Reduction ganz allein von der Concentration der angewandten Lösungen abhängig ist. Salze des Aconitins reduciren Silbernitrat nicht. (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* **24,** *703 u. flg.*)

Zur Prüfung des Balsamum Peruvianum. — Die Benzin-Salpetersäureprobe auf Unverfälschtheit des Perubalsams wurde gleich nach Erscheinen der Pharmakopöe von sehr vielen Seiten als eine unerfüllbare bezeichnet. Die Pharmakopöe-Commission des D.-A.-V., den Reclamationen nachgebend, minderte die Anforderungen etwas herab und empfahl folgende veränderte Fassung (vergl. Archiv **223,** 26) des zweiten Theils der Probe: Der Verdunstungsrückstand des Benzinauszuges darf, wenn er nach dem Erkalten mit 5 Tropfen Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. gemischt wird, beim sehr gelinden Erwärmen nicht in seiner ganzen Masse blau, blaugrün oder violett gefärbt erscheinen. Aber auch diese modificirte Prüfungsvorschrift fand nicht überall Beifall und es nahm deshalb G. Vulpius Veranlassung, die Probe nochmals mit einer grösseren Anzahl aus 6 verschiedenen Handlungshäusern entnommenen Proben auszuführen. Er fand dabei, dass die Mehrzahl der Proben der strengen Forderung der Pharmakopöe vollständig entsprach, die übrigen aber, mit Ausnahme einer einzigen, die als durchaus ungenügend befunden wurde, wenigstens die modificirte Forderung der Pharmakopöe-Commission erfüllten. Es kann sonach keine besonderen Schwierigkeiten haben, sich von guten Firmen einen Perubalsam zu verschaffen, welcher die modificirte Benzin-Salpetersäureprobe aushält und damit in der Hauptsache der Forderung der Pharmakopöe genügt; der Preis allein darf freilich beim Einkauf des Artikels nicht den Ausschlag geben. (*Pharm. Centralh.* **25,** *600 u. 612.*)

Zur Werthbestimmung des Ipecacuanha hat A. Lyons (Am. Journ. Pharm. durch Amer. Pharm. Rundsch.) folgende Methode vorgeschlagen: 10 Theile Ipecacuanhapulver mischt man in einem Kölbchen mit dem gleichen Gewicht Petroleumbenzin, mit 2 Th. Salmiakgeist und 8 Th. Alkohol, und lässt die Mischung kurze Zeit ($^1/_2$ bis 1 Stunde) an einem warmen Orte stehen. Alsdann wird das Alkaloïd durch mehrmaliges successives Auskochen mit Petroleumbenzin (im Ganzen 100—150 Th.) ausgezogen, die vereinigten Auszüge werden noch warm filtrirt und mit mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser geschüttelt, welches die Gesammtmenge des Alkaloïdes aufnimmt, während die harzartigen Auszüge im Benzin zurückgehalten werden.

Die vom Benzin getrennte saure Lösung versetzt man nun mit einem Ueberschuss von Alkali (Baryumcarbonat, Soda oder Ammoniak) und nimmt daraus das Alkaloïd mit kochendem Petroleumbenzin wieder auf. Bei dem Erkalten scheidet sich das Emetin in weissen Flocken aus. — Zur maassanalytischen Bestimmung der Alkaloïdmenge giebt man in ein Kölbchen 40 ccm Wasser mit 10 g gepulverter Ipecacuanha und lässt bei gelegentlichem Umschütteln 24 Stunden an einem warmen Orte stehen. Man fügt dann etwa 52 ccm Alkohol hinzu, um das Volumen der gemischten Flüssigkeit auf 100 ccm zu bringen, verkorkt und stellt wieder drei Tage bei Seite, gelegentlich das Kölbchen schüttelnd. Von der abgesetzten klaren Flüssigkeit hebt man 25 ccm mit der Pipette ab, entsprechend 2,5 g der Droge, säuert mit etwas verdünnter Schwefelsäure leicht an und erwärmt mässig, bis der Alkohol verjagt ist. Den verbleibenden Rückstand bringt man durch Zusatz von Wasser wieder auf 25 ccm, digerirt noch kurze Zeit, lässt abkühlen und titrirt dann ohne vorherige Filtration mit Mayer's Reagens (Sublimat und Jodkalium), von welchem 1 ccm 0,0189 g Emetin entspricht.

F. A. Flückiger (Pharm. Zeit. **31**, 30) dagegen empfiehlt folgendermaassen zu verfahren: Das Ipecacuanhapulver wird in einen geeigneten Extractionsapparat, z. B. den Soxhlet'schen, gefüllt, welcher leicht 10 bis 20 g des feinsten Pulvers in mässig dichter Schichtung aufnimmt. Alsdann wird mit siedendem Chloroform, welchem man 1 ccm Ammoniak von 0,920 spec. Gew. zugesetzt hat, extrahirt; das Emetin wird vollständig in Lösung gebracht, wenn man mit dem Ausziehen so lange fortfährt, bis einige der aus dem Pulver abfliessenden Tropfen Chloroform an angesäuertes Wasser kein Alkaloïd mehr abgeben. Dies erkennt man daran, dass ein Tropfen Kaliumquecksilberjodid-Lösung (1,35 g Sublimat, 5 g Jodkalium, 100 g Wasser) in dem Wasser keine Trübung mehr hervorruft; hierauf wird das Chloroform abdestillirt, der Rückstand bei 100° getrocknet und als Emetin gewogen. Das in angegebener Weise erhaltene Emetin ist genügend rein, um als Werthmesser zu dienen, kann aber durch Auflösen in verdünnten Säuren und Ausfällen mit Ammoniak noch weiter gereinigt werden.

Lyons giebt an, dass der Gehalt der Ipecacuanha an Emetin zwischen 1,65 und 3 Proc. schwanke, Flückiger dagegen schätzt den Durchschnittsgehalt der Wurzel an Emetin auf nicht viel mehr als 1 Proc. und glaubt, dass erheblich höhere Angaben sich auf weniger reines Emetin beziehen oder auf Fehler bei dem Titriren zurückzuführen sind. — Bei dieser Gelegenheit giebt Flückiger noch die interessante Notiz, dass man die Kaliumquecksilberjodid-Lösung allgemein als Mayer'sches Reagens zu bezeichnen pflege, obwohl L. Winckler in Darmstadt dasselbe lange vor F. F. Mayer in New-York als Hilfsmittel zur Erkennung von Alkaloïden empfohlen habe.

Lanolin und andere Salbenkörper in ihrem Verhalten zu Wasser. — Der Umstand, dass Lanolin (vergl. Archiv **223**, 938), das neue Salbenconstituens, mehr als sein eignes Gewicht an Wasser aufzunehmen vermag und damit eine homogene Mischung bildet, veranlasste E. Dieterich, eine Anzahl anderer Fette und Salbenkörper (Mischungen aus Fett, Oel, Wachs, Harz u. s. w.) auf ihre Aufnahmefähigkeit für Wasser zu prüfen. Die Versuchsreihe umfasste 21 Nummern. Der unzweckmässigste Salbenkörper ist Ungt. Paraffini, denn dasselbe nimmt nur 4 Proc. Wasser auf, dann folgt Schweinefett mit 15 Proc.; Salbenkörper aus Mandelöl und weissem Wachs (70 Th.: 30 Th.) nehmen 31 Proc., aus Leinöl und Wachs 48 Proc., aus Oleïnsäure und Wachs 60 Proc. Wasser auf. Cetaeum in einem Salbenkörper mindert die Aufnahmefähigkeit für Wasser herab, auch Harze scheinen wenig geeignet. Auffällig ist, dass weisses Wachs einen Salbenkörper mehr zur Wasseraufnahme disponirt, wie gelbes Wachs, was nach Verf. seinen Grund hat in dem Säuregehalt, durch welchen sich weisses Wachs erheblich von gelbem ungebleichtem Wachs unterscheidet. (*Pharm. Centralh.* **26**, *600.*)

Natrium salicylicum erfordert nach einer Notiz von Sch. in der Pharm. Centralh. eine recht sorgfältige Aufbewahrung und ist besonders vor Licht und Feuchtigkeit zu schützen. Setzt man Natr. salicylic. cryst. oder pulv. längere Zeit in einem weissen Glase dem Lichte aus, so werden in 4 bis 6 Wochen die erhellten Theile dunkler, verlieren ihre schwachsaure Reaction und lösen sich gefärbt, während sie auf entgegengesetzter Seite unverändert bleiben, sich farblos lösen und noch schwach sauer reagiren. Gegen Feuchtigkeit zeigt sich besonders Natr. salicylic. pulv. sehr empfindlich; in einer Flasche trocken und vor Licht geschützt, hält es sich unverändert, während es im anderen Falle bald klumpig und grau wird.

Verbandstoffe mit Sublimat. — E. Geissler macht darauf aufmerksam, dass Verbandstoffe, welche mit Sublimat getränkt sind, nicht sehr lange aufbewahrt werden dürfen, einmal wegen der Flüchtigkeit und dann wegen der leichten Zersetzbarkeit des Sublimats. In 2 Proben 0,5 proc. Sublimatholzwolle, welche Verfasser untersuchte, wurden nur 0,315 g Sublimat, in einer Probe 0,5 proc. Sublimatgaze nur 0,33 Proc. Sublimat und 0,05 Proc. Calomel gefunden. Da die Bestimmung des Sublimats in den Verbandstoffen durch Extrahiren derselben mit Aether oder Spiritus leicht ausführbar ist, so ist eine Controle über das noch vorhandene Sublimat rasch ausführbar. Langwieriger ist freilich die Bestimmung des Calomels. Hierzu ist nothwendig, die Verbandstoffe erst vom Sublimat zu befreien, dann dieselben mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zu behandeln und in dieser Lösung das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff zu bestimmen. (*Pharm. Centralh.* **26**, *603.*)

Die Strychnin-Reaction. — F. A. Flückiger weist darauf hin, dass, wie es bei allen jenen Reactionen, welche zur Ausmittelung der Alkaloïde benutzt werden, darauf ankomme, aufs Genaueste die Versuchsbedingungen festzustellen und einzuhalten, auch die Strychnin-Reaction, d. h. die prächtige Färbung, welche Strychnin in Schwefelsäure bei Gegenwart kräftiger Oxydationsmittel hervorbringt, zu ihrem guten Gelingen grösste Aufmerksamkeit erfordere; er empfiehlt, in folgender Weise zu verfahren: Man löse 0,01 g (1 Centig) rothes Kaliumchromat in 5 ccm Wasser auf und mische 15 g (8,15 ccm) Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. bei 15° hinzu. Man hat auf diese Weise 1 Th. CrO^3 in 2941 Th. Schwefelsäure; würde man das gelbe Chromat nehmen, so hätte man das Verhältniss 1 : 3861, das Resultat ist auch in letzterem Falle befriedigend.

Dieser leicht herzustellenden, besser nicht lange vorräthig zu haltenden (da allmählich Reduction zu Chromsulfat eintritt) Säure bedient man sich nach der Abkühlung in verschiedener Weise je nach Umständen. Eine feste, auf Strychnin zu prüfende Substanz befeuchtet man nur eben mit einem Tropfen der chromhaltigen Säure oder man streut das muthmaassliche Strychnin oder sein Salz auf die Säure, welche auf Porzellan ausgebreitet oder noch besser in das Reagirrohr gegeben wird. Ebenso kann man auch eine möglichst concentrirte Auflösung des Strychninsalzes langsam auf die Säure gleiten lassen, um durch sanftes Schwenken eine recht deutlich blaue Zone zu erhalten. Man wird dabei nicht vergessen dürfen, dass mancherlei Substanzen, welche das Strychnin begleiten könnten, sofern man es nicht gehörig reinigt, das Ausbleiben der Reaction verschulden könnten.

Die nach den erwähnten Verhältnissen gemischte chromsäurehaltige Schwefelsäure ist auch ein vorzügliches Reagens auf Brucin, welches in derselben jene schöne rothe Farbe erzeugt, welche auch durch Salpetersäure, Chlorwasser und noch andere Oxydationsmittel erzielt werden kann.

Eine Mischung von Brucin und Strychnin zu gleichen Theilen liefert übrigens gerade ein Beispiel für das Ausbleiben der Strychninreaction. Mit jener Säure in Berührung gebracht, lässt das Alkaloïdgemenge nur die rothe Färbung des Brucins aufkommen, und erst wenn ungefähr zehnmal mehr Strychnin vorhanden ist, gelangt dieses letztere zur Geltung und giebt die

Reaction des Strychnins. Hat man ein Gemenge von Brucin und Strychnin, welches ohne Weiteres die Strychninreaction nicht giebt, so ist es leicht möglich, mit Hilfe der oben angegebenen chromsäurehaltigen Schwefelsäue die Reaction zu erhalten, wenn man folgendermaassen verfährt. Man bringt das muthmaassliche Gemenge auf ein kleines, befeuchtetes Filtrum und tropft Chlorwasser dazu, so lange dieses noch eine Röthung veranlasst. Bleibt diese aus, so nimmt man das Gemenge der Alkaloide oder Alkaloidsalze aus dem Trichter, lässt es leicht trocknen und streut es auf jene Säure. Die Strychninreaction lässt sich auf diese Art in kürzester Zeit selbst dann erhalten, wenn das Brucin in zehnmal grösserer Menge vorhanden war. — Die Schwefelsäure, welche in angegebener Weise nur mit einer so höchst geringen Menge Chromsäure versetzt ist, giebt übrigens auch schon von vornherein mit einem sehr brucinreichen Gemenge die Strychninreaction einigermaassen rein. (*Pharm. Zeit.* **31**, 9.)

Als **„Notiz zur Untersuchung des gelben Wachses“** theilt Hager gelegentlich einer Untersuchung eines der Verfälschung verdächtigen gelben Wachses in der Pharmac. Centralh. mit, dass ein Gemisch aus Wachs und Ceresin, wie auch Ceresin selbst in 4 Th. Petrolbenzin, unter Anwendung von Wärme gelöst, nach dem Erkalten eine nicht flüssige, mehr salbenartige Masse bildet, auch dann noch, wenn das Benzin auf 5 bis 5 $\frac{1}{2}$ Th. vermehrt wird; dass aber reines Bienenwachs in 4 Th. Benzin gelöst nach dem Erkalten zwei Schichten bildet, von welchen die obere flüssige klar ist, die untere, ziemlich im Umfange gleiche, die ungelösten Wachstheilchen einschliesst. Das fragliche Wachs löste sich in 4 Th. Benzin und bildete eine nicht flüssige, mehr salbenartige Masse, — „somit lag eine Verfälschung mit Ceresin vor“. (*! D. Ref.*)

Eine neue Methode zur Bestimmung der Thonerde hat K. J. Bayer angegeben, welche wegen ihrer Einfachheit Beachtung verdient; sie beruht auf folgenden Principien: Nimmt man eine bestimmte Menge Alaunlösung und fügt Normalnatronlauge hinzu, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder vollständig gelöst hat, so erhält man eine alkalische Thonerdelösung neben den Sulfaten von Natron und Kali. Versetzt man diese mit etwas Lackmustinctur und titrirt genau mit Normalschwefelsäure bis zur beginnenden Röthung (was trotz der sich ausscheidenden Thonerde bei einiger Vorsicht sehr genau geschehen kann), so benöthigt man hiezu einer Anzahl von Cubikcentimetern Schwefelsäure, die weit geringer ist, als die oben verwendete Menge Natronlauge, nach folgender Gleichung: $Al^2O^3, 3SO^3 + 6Na^2O + yNa^2O = Al^2O^3, 3Na^2O + 3(Na^2O, SO^3) + yNa^2O$. Durch Titration werden hier nur die an Thonerde gebundenen $3Na^2O$ und die überschüssig zugesetzten yNa^2O angezeigt.

Die Differenz zwischen der bei der Titration gebrauchten Normalschwefelsäure und der ursprünglich zugesetzten Normalnatronlauge giebt die Menge Normalnatronlauge an, welche der zur vollständigen Neutralisirung der vorhandenen Thonerde erforderlichen Menge Schwefelsäure entspricht. Wenn man andererseits zu einer mit einer bestimmten Menge überschüssiger Normalnatronlauge versetzten Alaunlösung Tropäolin als Indicator giebt und soviel Normalschwefelsäure hinzufügt, bis sich die anfangs ausgeschiedene Thonerde wieder gelöst hat, d. h. die rein citronengelbe Färbung des Tropäolins in Orange überzugehen beginnt, so werden hierzu genau die der ursprünglich angewendeten Normalnatronlauge entsprechenden ccm Normalschwefelsäure verbraucht.

Es ergiebt sich hieraus die Bestimmung der Thonerde von selbst; in allen Fällen, wo saure Lösungen der Thonerde vorliegen, ist in der Weise zu verfahren, dass man ein bestimmtes Quantum solcher Lösungen mit Natronlauge übersättigt, auf ein bestimmtes Volum bringt und sodann einestheils vermittelst Lackmus, anderntheils vermittelst Tropäolin als Indicator

titrirt. Die Differenz beider Titrationen giebt die der Thonerde entsprechende Menge Schwefelsäure an.

Bei der Titration ist es erforderlich, zuletzt einen Ueberschuss an Normalschwefelsäure hinzuzufügen, den man schliesslich mit Normalnatronlauge zurücktitrirt. Erwärmung der Flüssigkeiten ist möglichst zu vermeiden. Lösungen, welche Schwermetalle enthalten, deren Oxyde in Natron löslich sind, müssen erst davon befreit werden, ehe man auf Thonerde titriren kann. (*Zeit. f. anal. Chemie* **24**, 542.)

Ueber die Verwendbarkeit des bromsauren Natrons in der Maassanalyse berichtet Kratschmer. Das bromsaure Natron ($NaBrO^3$) macht bei Gegenwart einer Mineralsäure aus Jodkalium, — vorausgesetzt, dass letzteres in genügender Menge in Lösung ist, — genau die seinem Sauerstoffgehalte äquivalente Menge Jod frei und ist demnach geeignet, das Jod in Substanz in der Maassanalyse zu vertreten. Besondere Versuche lehrten, dass gleiche Resultate erhalten werden, ob als Mineralsäure die Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure in verdünntem Zustande verwendet wird. Für farbenempfindliche Augen ist der Zusatz von Stärkekleister zur Wahrnehmung der Endreaction entbehrlich. (*Zeit. f. anal. Chemie* **24**, 546.)

Unterscheidung der Kuhbutter von der Kunstbutter, sowie von Gemischen aus beiden Butterarten auf physikalischem Wege. — In der Pharm. Zeitung (**31**, 19.) berichtet H. Hager in einem langen, mit Illustrationen ausgestatteten Artikel über eine von ihm aufgefundene neue Methode zur Unterscheidung der Kuhbutter von Kunstbutter auf physikalischem Wege. Der Vorgang beruht auf einem eigenthümlichen physikalischen Verhalten des Petrolbenzins, durch welches sich dasselbe von anderen verwandten Flüssigkeiten unterscheidet. Giebt man nämlich einen Tropfen Benzin auf eine Glas- oder Blechscheibe, so erfolgt eine stark centrifugale Ausdehnung der Flüssigkeit und der Rand der gebildeten Scheibe bildet eine aus minutiösen Tröpfchen bestehende Kreislinie, welche einige Augenblicke nach der Verdunstung des auf der Kreisfläche befindlichen Benzins noch sichtbar bleibt. Aehnlich, nur lebendiger ist der Vorgang, wenn die Glasfläche durch Reibung elektrisch gemacht ist. Die beim Verdunsten auftretenden Farbenringe kommen für die Unterscheidung der Butterarten nicht in Betracht. Diese besondere Eigenschaft des Benzins, diese centrifugale Ausdehnung wird durch in dem Benzin gelöstes Kuhbutterfett fast total aufgehoben oder doch bis auf ein erkennbares Maass abgeschwächt, nicht aber durch Margarinbutter. Letztere beschränkt wiederum mehr oder weniger diese Einwirkung der Kuhbutter auf jene Eigenschaft des Petrolbenzins, wodurch Anhaltspunkte geboten werden, ob eine Kuhbutter rein oder mit Kunstbutter vermischt vorliegt.

Der betreffende Artikel ist, wie schon gesagt, sehr lang, dabei ebenso breit ausgesponnen wie wenig durchsichtig. Referent muss sich deshalb darauf beschränken, auf denselben hinzuweisen; auch will ihm die Ansicht des Verfassers, dass „diese äusserst einfache physikalische Prüfung weit sichere Resultate gebe, als die bisher üblichen chemischen Prüfungen“, als eine etwas allzu zuversichtliche erscheinen. Im Uebrigen ist noch zu bemerken, dass Versuche, die Unterscheidung der Butterarten auf physikalischem Wege zu bewerkstelligen, schon mehrfach gemacht worden sind.

Nahrungs- und Genussmittel, Gesundheitspflege.

Boden. H. Bunte stellte Versuche an über den Geruch des Leuchtgases und das Verhalten desselben beim Durchgang durch den Erdboden, mit Bezug auf Leuchtgasvergiftung. Beim Durchleiten des Gases durch eine auf —18° bis —20° abgekühlte, circa 1 m lange und 20 mm weite Glasröhre in der Menge von 100—150 l Gas pro Stunde schieden sich an den Wänden harte Krystalle, aus Benzol bestehend, aus. Das durchgegangene Gas hatte seinen charakteristischen Geruch, wenn auch weniger

intensiv. Aus 1 cbm Gas wurden durchschnittlich 20,0 Condensationsproducte abgeschieden. Die Leuchtkraft war nach dem Durchleiten um 30 bis 40 Proc. vermindert. Beim Waschen des Gases mit Alkohol wurde insofern ein besseres Resultat erhalten, als das gewaschene Gas nach Alkoholdämpfen, die alkoholische Absorptionsflüssigkeit dagegen stark nach Gas roch. Verfasser glaubt, dass der Leuchtgasgeruch durch die Anwesenheit kleiner Mengen aromatischer Stoffe bedingt wird. Die weitere Frage, in welcher Verdünnung sich Leuchtgas noch durch den Geruch nachweisen lässt, wird dahin beantwortet, dass der Gasgeruch bei einer Verdünnung von 1—2 in 10000 Th. Luft (= 0,01,—0,02 Proc.) sich deutlich bemerkbar macht, während für einen feinen Geruchsinn diese Grenze etwa bei 0,003 Proc. liegt. Für den chemischen Nachweis des Leuchtgases kommt besonders das Kohlenoxyd in Betracht. Besonders empfiehlt sich Ueberleiten der auf CO zu prüfenden Mischung über ein mit Palladiumchlorürlösung getränktes Papier, wodurch noch 0,05 Proc. Leuchtgas oder 0,004 Proc. CO nachgewiesen werden können. Gruber hat als untere Grenze, bei welcher eine schädliche Wirkung nicht mehr beobachtet wird, eine Verdünnung von 0,05 Proc. CO angegeben, entsprechend 0,5—1,0 Proc. Leuchtgas in der Luft. Nach Pettenkofer genügt ein Gehalt von 0,5 Proc. CO in der Luft, um einen Menschen in kurzer Zeit zu tödten. Ein solches Gemisch ist bereits explosiv. Die Versuche über das Durchleiten von Gas durch Erdboden ergaben, dass die Absorptionsfähigkeit des Bodens für die riechenden Bestandtheile des Gases bald erschöpft ist, und dass unter Umständen kaum das doppelte Volumen des durchströmten Bodens an Leuchtgas austreten kann, ohne dass sich dasselbe für den Geruch bemerkbar macht. Weiter zeigte sich, dass das durch die Erde gegangene Gas nahezu die ursprüngliche Leuchtkraft erreicht hatte, nachdem das Doppelte des Bodenvolums an Leuchtgas passirt war. Der COgehalt wird beim Durchgang durch den Boden nicht verändert. In Uebereinstimmung mit Poleck gelangt Verfasser zu dem Resultate, dass durch aus dem Boden kommende Ausströmungen geruchlosen oder sehr stark riechenden Gases in geschlossenen, nur der natürlichen Ventilation unterworfenen Räumen explosive Gas-Luftmischungen nicht erzeugt werden, und dass der COgehalt solcher Mischungen so gering ist, dass er eine tödtliche Wirkung nicht herbeiführen kann, sondern nur die Erscheinungen der langsamen COvergiftung verursacht. Steigert sich die Menge des Leuchtgases in der Luft, so ist, selbst bei langem Verweilen im Boden, der Gasgeruch schon bemerkbar, bevor eine gefährliche Mischung vorhanden ist. Der Geruch des Leuchtgases ist ein weit zuverlässigerer Warner vor den Gasausströmungen, als man in neuerer Zeit vielfach annahm.

Zur Erkennung von Gasausströmungen unabhängig vom Geruch des Leuchtgases eignet sich besonders Palladiumchlorür. Man treibt an der verdächtigen Stelle ein Gasrohr in den Boden und setzt auf dessen obere Mündung ein mit Palladiumlösung getränktes Röllchen von Fliesspapier. Das letztere befindet sich in einer Glasröhre, welche durch einen Korkstopfen geht, der auf das obere Ende des Gasrohres lose aufgesetzt wird. (*D. Chemiker-Zeitung 1885, No. 102.*)

A. Pfeiffer wendet sich gegen die Kritik von Renk, welcher letzterer die Mittheilungen des Verfassers über die Beziehungen von Luft, Boden, Wasser zur Verbreitung der Infectionskrankheiten unterzogen hat (vgl. Archiv **223**, 853 und **224**, 38). Die Versuche des Verfassers haben andere Resultate ergeben, als die von Soyka (vgl. Archiv **223**, 942) über den Transport von Bacterien mittelst des capillaren Wassers. In allen Fällen, in denen mit engen Röhren (1—1,5 cm Durchmesser) und mit feinkörnigem Quarzsande gearbeitet wurde, gelangten die Bacterien mit dem Capillarwasser an die Oberfläche der Bodenschicht, sowie aber feingesiebte Gartenerde oder Röhren von 5—6 cm Durchmesser genommen wurden, gelangten die Bacterien mit dem Capillarwasser nie an die Oberfläche der theilweise 5, theilweise 10 cm hohen Bodenschicht. Diese negativen Resultate des Verfassers haben

nach seiner Ansicht noch mehr Werth, als alle positiven Soyka's. (*Rep. d. anal. Chem. 86, 7—10*).

Wasser. R. von Malapert-Neufville veröffentlichte eine umfangreiche Arbeit über die bacteriologische Untersuchung der wichtigsten Quellen der städtischen Wasserleitung zu Wiesbaden, sowie einer Anzahl von Mineralquellen zu Schlangenbad, Schwalbach, Soden und Weilbach. Diese Arbeit ist in ihren Einzelheiten im Original nachzulesen. (*Zeitschr. f. anal. Chemie 86, 39—88.*)

T. Leone untersuchte die Mikroorganismen des Trinkwassers und deren Leben in kohlensäurehaltigen Wässern.

Unter Anwendung der von Koch angegebenen Methode der Reincultur auf Gelatine hat Leone die Organismen untersucht, welche im Trinkwasser vorkommen. Da die verschiedensten dem Experiment unterworfenen Trinkwasser sämmtlich zu gleichen Resultaten geführt, genügt es, die mit einem von ihnen gemachten Versuche zu beschreiben. Das städtische Trinkwasser in München, welches als Typus reinsten Trinkwassers betrachtet werden kann, enthält keine Spuren von Nitriten, Nitraten oder Ammoniaksalzen, giebt pr. Liter einen Rückstand von 284 mg, und die in 1 Liter enthaltenen organischen Substanzen können durch nur 0,99 mg Sauerstoff oxydirt werden. In sorgfältig sterilisirte Gefässe wurde direct aus dem Hauptreservoir kommendes Wasser eingeschlossen und in einem Raume, dessen Temperatur zwischen 14° und 18° schwankte, sich selbst überlassen. Nach verschieden langer Zeit wurden dann Proben des Wassers genommen und die Mikroorganismen in demselben bestimmt.

Das Resultat war, dass das frische Wasser im Cubikcentimeter nur 5 Mikroorganismen enthielt; nach 24 Stunden war die Zahl der Organismen in derselben Wassermenge bereits auf über 100 gestiegen; nach zwei Tagen zählte man 10 500, nach drei Tagen 67 000, nach vier Tagen 315 000 und nach fünf Tagen waren schon über eine halbe Million im Cubikcentimeter gefunden. Es blieb sich gleich, ob das Wasser während der Zeit in Ruhe gewesen oder bewegt wurde, die Vermehrung der Mikroorganismen war die gleiche.

Diese bedeutende Vermehrung der Organismen im Trinkwasser beim Stehen veranlasste Leone, die kohlensauren Wässer zu untersuchen, welche ja gewöhnlich erst nach längerem Liegen genossen werden. Vergleichende Versuche mit gewöhnlichem Trinkwasser, das im Cubikcentimeter 115 Mikroorganismen enthielt, und kohlensäurehaltigem mit 186 Mikroorganismen führten nun zu dem Ergebniss, dass, während die Zahl der Mikroorganismen im gewöhnlichen Wasser nach 5, 10 und 15 Tagen sich auf viele Hunderttausende im Cubikcentimeter vermehrt hatte, ihre Zahl im kohlensauren Wasser sich nicht nur nicht vermehrt, sondern im Gegentheil noch abgenommen hatte, nach 5 Tagen fanden sich nur 87, nach 10 Tagen nur 30 und nach 15 Tagen nur noch 20 Mikroorganismen im Cubikcentimeter.

Durch Versuche, welche direct die Ermittelung der Ursache dieser Abnahme zum Zwecke hatten, stellte Leone fest, dass weder der starke Druck, noch der Mangel an Sauerstoff, sondern ausschliesslich die Gegenwart der Kohlensäure die Veranlassung ist, dass die Mikroorganismen sich in kohlensaurem Wasser vermindern; sie ist also auch im frischen, gewöhnlichen Trinkwasser der Grund, dass so wenig Organismen dort angetroffen werden. (*Naturwissensch. Rundschau 86, 24.*)

Nahrungsmittel. — M. Rubner stellte Versuche an über den Einfluss abundanter Kost auf die Wärmebildung im Körper. Verf. beobachtete, dass bei jedweder Art abundanter Zufuhr sich gleich am ersten Tage der Fütterung eine reichlichere Wärmebildung nachweisen lässt, als am vorhergehenden Hungertage. Die Eigenwärme des Versuchsthieres (Hundes) ist bei abundanter Kost nur wenig geändert. Die einzelnen Nahrungsstoffe zeigen ein specifisches Vermögen, die Wärmebildung anzuregen, und zwar wird am meisten Wärme durch überschüssige Eiweisszufuhr erzeugt, weit weniger

durch überschüssige Kohlehydrate, am wenigsten durch Fett. Demgemäss wird also bei überschüssiger Eiweisszufuhr am wenigsten, bei Kohlehydraten mehr, bei Fett am meisten angesetzt. Die Gefahr, fett zu werden, ist demnach bei reichlicher Fettkost am grössten (Separatabdruck).

Henneberg und Stohmann halten gegenüber von Tappeiner ihre früher vertretene Ansicht aufrecht, dass die Cellulose ein nicht zu unterschätzendes Nahrungsmittel bilde und vom Rinde in der That in grossen Mengen verdaut werde. Nach Tappeiner ist der Nährwerth der Cellulose gleich Null, da dieselbe im Organismus nicht gleich den Kohlenhydraten verdaut, sondern nur durch Gährungsprocesse zersetzt werde. Diese Gährungsprocesse würden durch Bacterien hervorgerufen. Die Produkte der Gährung sollten entweder gasförmig entweichen, wie Kohlensäure, Sumpfgas und Wasserstoff, oder mit den festen und flüssigen Entleerungen ausgeschieden werden, wie Buttersäure und Essigsäure. Henneberg und Stohmann halten es dagegen für die Zwecke der Ernährung von Thieren für gleichgültig, ob die Lösung der Cellulose durch die Wirkung von nicht geformten Fermenten oder durch die Wirkung organisirter Fermente, wie der Bacterien, erfolgt, wenn nur die Gährungsprodukte vom Organismus verbraucht werden. — Auf Grund der Tappeiner'schen Versuche über die Gährung der Cellulose geben H. & St. folgende Uebersicht über die gewonnenen Produkte: 100 g Cellulose liefern unter Aufnahme von 5,82 g Wasser:

33,63 g Kohlensäure,
4,70 - Sumpfgas,
0,35 - Wasserstoff
33,51 - Essigsäure,
33,63 - Buttersäure,
in Summa 105,82 g Gährungsprodukte.

Kohlensäure und Wasserstoff gehen dem Organismus verloren, vom Sumpfgas wird dasselbe angenommen, doch ist diese Frage noch nicht entschieden. Essigsäure und Buttersäure dagegen kommen nach den Versuchen der Verfasser dem Organismus fast vollständig zu Gute. Der in der Cellulose aufgespeicherte Vorrath an Spannkraft lässt sich nun durch ihren experimentell ermittelten Wärmewerth ausdrücken. Dieser ist genau ermittelt — ebenso sind die Wärmewerthe der Gährungsprodukte bekannt. Der Wärmewerth des Gährungsprozesses beträgt für 100 g Cellulose = 414600 Calorien.

Unter der Annahme, dass das Sumpfgas dem Organismus in der That völlig verloren gehe, würde der Nährwerth der Cellulose um den Wärmewerth des Sumpfgases (414600 um 62717), also in runder Summe um etwa 15 Proc. des Gesammtwerthes, zu verringern sein. Trotz dieser Verringerung bleibt dann die Cellulose ein Nährstoff von hoher Bedeutung; 260 Theile derselben sind unter diesen Umständen 100 Theilen Fett gleichwerthig. — Zum Schlusse sprechen die Verfasser die Ansicht aus, der Process möge im Organismus wohl noch wesentlich anders verlaufen, als sich bei den künstlichen Gährungsversuchen des Herrn Tappeiner herrausstellt. Es entstehe möglicher Weise zwischen der unlöslichen Cellulose und den Gährungsprodukten ein Zwischenprodukt — vielleicht in Gestalt einer löslichen Cellulose nach Art der Maltose gegenüber dem unlöslichen Stärkemehl. — Würde nun ein Theil dieser löslichen Cellulose direkt zur Resorption gelangen, so würde selbstverständlich der Nährwerth der Cellulose noch grösser werden. (*Zeitschr. f. Biol. XXI. 4. d. Naturforscher*).

Wein. — Eugenis Mascarenas und Jaime Santomá, welche sich bei ihren Untersuchungen mit geringen Abweichungen der Methoden von Fresenius, Borgmann und Kayser bedienten, haben 18 reine Naturweine der Provinz Catalana analysirt. Die Analysen erstrecken sich auf die Bestimmungen des spec. Gewichts, Extractes, Alkohols, der Säuren, des Glycerins u. s. w. und ergaben auf 100 ccm Wein berechnet die umstehenden Resultate. In den meisten Fällen stimmen dieselben ziemlich gut mit den gefundenen Werthen von Fresenius u. A. überein und liefern uns so

einen neuen Beweis, dass es möglich sein wird, feste Grenzen zu bestimmen, zwischen denen die einzelnen Bestandtheile wirklich reiner Naturweine schwanken dürfen.

	Maximum.	Minimum.	Mittel.
Alkohol	12,33 Gew. Proc.	6,95	9,91
	15,23 Vol. -	8,65	12,28
Extract	5,57	1,50	2,96
Mineral Bestandtheile	0,35	0,18	0,24
Freie Säure	0,68	0,38	0,53
Flüchtige Säuren	0,13	0,02	0,067
Glycerin	1,49	0,55	0,86
Zucker	0,38	0,10	0,185
Weinstein	0,25	0,02	0,13
Gerbstoff und Färbesubstanz	0,42	0,02	0,198
Schwefelsäure	0,077	0,014	0,029
Phosphorsäure	0,06	0,009	0,027.

(*D. Chemikerzeit. 185. No. 102*).

L. Medicus präcisirt die Vorschrift für die Bestimmung des Glycerins im Weine derartig, dass wenn dieselbe von verschiedenen Untersuchern ausgeführt wird, auch übereinstimmende Resultate liefert. Es kommt hierbei in Betracht: 1) die Menge des zuzusetzenden Kalkes und Quarzsandes; 2) die Menge des zur Extraction zu verwendenden Weingeistes; 3) die Art des Verdunstens und Abdestillirens; 4) die Art des Aetherzusatzes. Diese genauere Präcisirung der Berliner Vorschrift (vgl. Archiv 222, 546) lautet:

100 ccm Wein werden durch Verdampfen auf dem Wasserbade in einer geräumigen, nicht flachen Porzellanschale bis auf circa 10 ccm gebracht, 2 g Quarzsand und 3 ccm Kalkmilch (200 g $Ca(OH)^2$ in 500 ccm) zugesetzt und fast bis zur Trockne verdampft. Den Rückstand behandelt man unter stetigem Zerreiben mit 50 ccm Alkohol von 96 Proc., kocht ihn unter Umrühren auf dem Wasserbade eben auf, giesst die Lösung, nachdem sie etwas abgekühlt ist, durch ein Filter ab und erschöpft das Unlösliche durch Behandeln mit dreimal je 50 ccm desselben Alkohols, so dass das Gesammtfiltrat gegen 200 ccm beträgt. Vom weingeistigen Auszuge destillirt man 150 ccm ab und verdunstet den Rest im Wasserbade bis zur zähflüssigen Consistenz. Der Rückstand wird mit 10 ccm absolutem Weingeist aufgenommen, in einem verschliessbaren Gefässe mit 15 ccm Aether, den man allmählich zusetzt, vermischt, zur Klärung stehen gelassen, und die klar abgegossene, ev. filtrirte Flüssigkeit in einem leichten, mit Glasstopfen verschliessbaren Wägegläschen vorsichtig eingedampft, bis der Rückstand nicht mehr leicht fliesst, worauf man noch 1 Stunde bei 100° trocknet. Nach dem Erkalten wird gewogen. Verf. erhielt mit C. Fuhl, unabhängig in getrennten Laboratorien arbeitend, übereinstimmende Resultate. Das als Glycerin gewogene Liquidum enthielt noch 0,027—0,030 g Asche pro 100 ccm Wein; letztere reagirte stark alkalisch. Durch nochmalige Extraction des Rückstandes der Aetherfällung wurden noch 0,101—0,1139 „Glycerin“ gewonnen. Letzteres dürfte jedoch nach dem bisher üblichen Verfahren nicht mit in Betracht kommen. (*Rep. d. anal. Chemie 86, 5.*)

Reiswein. — Das beliebteste alkoholische Getränk der Japanesen ist der Reiswein, der Sake, zu dessen Herstellung schon seit mindestens 2600 Jahren ein Pilz verwendetwird, der aber erst in letzter Zeit genauere Untersuchung erfahren hat. Cohn, der den Pilz zuerst richtig beschrieben hat, nannte ihn Aspergillus Oryzae. Büsgen liefert eine ausführliche Bearbeitung desselben.

Für die Herstellung des Sake werden die Reiskörner von ihrer Samenschale und ihrem Embryo befreit, gedämpft und mit dem gleichen Volum Wasser, sowie ¹/₄ Volum des sogenannten Koji versetzt. Dieser Koji besteht aus ebenfalls geschälten und gedämpften Reiskörnern, von denen jedes aber mit einem dichten Pilzgeflecht umhüllt ist. Diese Kojikörner bewirken die

Umwandlung eines Theiles der im Reis enthaltenen Stärke in Dextrose (Traubenzucker) und Dextrin. Nach einigen Tagen der Einwirkung des Koji bei niederer Temperatur wird die ganze Reismasse auf 20—35° erwärmt. Es tritt dann, ohne dass wie beim Bier Hefe besonders zugesetzt wird, eine lebhafte Gährung ein, durch welche Zucker in Alkohol übergeführt wird. Die so gewonnene, etwa 10,5 Proc. Alkohol enthaltende Masse, „Moto" genannt, wird mit einer neuen Portion von gedämpften Reis und Koji gemengt und stellt dann die Maische dar, welche zum eigentlichen Sake vergährt.

Die Wirkung des Koji beruht auf der Ausscheidung eines stärkeumbildenden Fermentes, das der in der keimenden Gerste entstehenden Diastase entspricht, sich aber in manchen Beziehungen von derselben unterscheidet. Man gewinnt den Koji, indem man gedämpfte Reiskörner in unterirdischen Kammern mit einer kleinen Menge des „Tane Koji", eines feinen grünlich gelben Pulvers, mengt und stehen lässt. Das Pulver besteht aus Sporen des Aspergillus Oryzae, welche in den Kammern keimen und zu Mycelfäden sich entwickeln, die die Reiskörner dicht umspinnen. Ist es geschehen, so nimmt man die Körner heraus, trocknet sie und kann sie dann zur Sakebereitung verwenden. Einen Theil der Körner lässt man längere Zeit in den Kammern liegen, es entwickeln sich dann aus dem Mycel Fruchtträger, die lebhaft Sporen abschnüren. Die letzteren werden gesammelt und bilden den Tane Koji.

Von dem Pilz lassen sich Reinkulturen herstellen, besonders auf einer 5procentigen Traubenzuckerlösung, der etwas Fleischextrakt zugesetzt wird. Sehr üppig gedeiht der Pilz auch auf gedämpftem Reis oder auf Stärkekleister mit Fleischextract. Die günstigste Temperatur für das Wachsthum des Pilzes ist 28—30° C. Das Mycelium des Aspergillus ist es nun, welches das diastatische Ferment ausscheidet und den Koji für die Sakebereitung geeignet macht. Hierfür liefert der Verf. durch Versuche den genauen Nachweis, er zeigt auch, dass die Diastase des Pilzes noch bei 0° wirksam ist, bei 50° das Optimum ihrer Wirksamkeit erreicht und zwischen 60 und 70° zerstört wird, während die Diastase des Gerstenmalzes ihr Optimum bei 65° hat und erst bei 70—80° unwirksam wird. Die alkoholische Gährung bei der Sakeherstellung wird nicht von dem Aspergillus hervorgerufen, sondern von einer Hefe, die freiwillig sich einfindet, wahrscheinlich aus der Luft stammt. (*Ber. d. deutschen bot. Gesellsch. III. Generalvers., d. Naturforscher*).

Bier. — E. Bohlig macht gelegentlich der Besprechung einer Methode der directen Alkoholbestimmung auf folgende Merkmale eines normalen Bieres aufmerksam. Setzt man dem durch Destillation von Alkohol und Kohlensäure befreiten Biere etwas überschüssiges Magnesiumhydroxyd zu und destillirt weiter, so zeigt das Nachdestillat bei normalen, anerkannt guten Bieren einen angenehmen Geruch nach Bierwürze; bei anderen Bieren, welche von feinen Zungen verschmäht werden, ist der Geruch des Nachdestillats verändert, oft sehr unangenehm; auch giebt dasselbe dann in der Regel beim Versetzen mit Sublimatlösung eine mehr oder minder starke weisse Trübung: Ammoniak (vielleicht auch substituirte Ammoniake, wie z. B. Trimethylamin Ref.).

Ein Theil des Rückstandes der Bierdestillation, aus welchem Alkohol und Kohlensäure entfernt sind, wird mit so viel reiner Oxalsäure versetzt, bis deutlich saure Reaction eintritt und nun destillirt. Auch dieses Destillat soll keinen Geruch wahrnehmen lassen, welcher von dem der feinen Bierwürze merklich abweicht. Diese Eigenschaft bieten die Münchener und Coburger Exportbiere z. B. stets dar, sie zeigen ein wasserhelles Destillat von angenehmem Geruche, während bei Bieren, die die erwähnte Ammoniakreaction geben, das Destillat einen stickenden, unangenehmen Geruch besitzt und mehr oder weniger weiss getrübt erscheint: abnorme Gährung. (*Zeitschr. f. anal. Chemie, 86, 19.*)

Zucker. — A. Herzfeld publicirte eine umfassende Arbeit über das Vorkommen und die Natur des Invertzuckers im indischen Zucker, sowie

über dessen quantitative Bestimmung. Die Analysen von mehr als 30 Proben ergaben nach Meissel's Methode im Durchschnitt 7—9 Proc. Invertzucker, mehr wurde nur ausnahmsweise gefunden, weniger dagegen sehr häufig, in besseren Produkten oft bis 0,2 Proc. herab. — Der Verf. gelangen auf Grund eingehender Untersuchungen zu dem Resultate, dass der coloniale Invertzucker mit dem durch Inversion des Rohrzuckers entstehenden identisch ist, und auch nachträgliche Einwirkungen von Spaltpilzen etc. das Verhältniss von Glycose und Lävulose nicht sehr verschieben. Bei den Versuchen über die Bestimmung des Invertzuckers im Rübenzucker kritisirt Verf. zunächst die von Sieben, von Biggart und von Patterson vorgeschlagenen Verfahren und giebt dann eine neue Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung kleiner Invertzuckermengen an, und zwar durch Berechnung aus der Menge des gefundenen Kupfers. Folgendes sind deren Hauptpunkte:

1) Fehling'sche Lösung wird dargestellt, indem man getrennt löst und aufbewahrt: 34,639 g Kupfervitriol in 500 ccm Wasser, und 173,0 g Seignettesalz in 400,0 ccm Wasser + 100 ccm Natronlauge mit 500,0 g NaOH im Liter. Zur Analyse werden je 25 ccm gemischt, und nach Zusatz der filtrirten Zuckerlösung, bereitet aus 10 g des zu untersuchenden Zuckers, auf 100 ccm gebracht.

2) Man giesst die kalten Flüssigkeiten zusammen, erhitzt im Erlenmeyerschen Kolben zum Kochen, erhält das Gemisch genau 2 Minuten lang im Sieden, und versetzt dann sofort mit 100 ccm kaltem, destillirtem Wasser, um eine nachträgliche Reduction zu verhindern.

3) Der Einfluss des Rohrzuckers wird desto geringer, je mehr Substanz angewendet wird; aus letzterem Grunde wendet man 10,0 g des zu untersuchenden Zuckers an.

4) Bei Raffinaden etc., welche keine Bleiessigfällung geben, kann die filtrirte wässerige Lösung des Zuckers direct zur Analyse verwendet werden. Falls jedoch Bleiessig eine Fällung giebt, muss vollständig damit ausgefällt und der Ueberschuss durch Soda oder Glaubersalz wieder entfernt werden. Es ist jedoch auch hierbei die Concentration 1 : 5, d. h. 10 g Zucker in 50 ccm entbleiten Filtrats, innezuhalten.

5) Die Reduction des Kupferoxyduls zu metallischem Kupfer geschieht nun in Ermangelung von Asbestfiltern im Platintiegel nach Maercker, in welchem Falle die Zurückhaltung von CuO durch das Filtrirpapier besonders zu bestimmen ist, in der Regel aber in Allihn'schen Asbeströhren, die man nach dem Gebrauche mittelst einiger Tropfen rauchender HNO^3 reinigt.

Bei genauer Befolgung obiger Bedingungen giebt die gewichtsanalytische Bestimmungsmethode von Invertzucker, neben Rohrzucker sehr genaue Resultate, es zeigt sich somit Meissel's Ansicht, die Bestimmungen kleiner Mengen Invertzucker neben viel Rohrzucker sei unsicher, als unrichtig. Die Fundamentalversuche zur Aufstellung einer Tabelle wurden mit reiner Raffinade (99,9 Polarisation) und reinem, vom Verf. dargestellten Invertzucker angestellt. Angewendet wurden je 50 ccm Lösung, entsprechend 10,0 g des zu untersuchenden Zuckers und 50 ccm gemischter Fehling'scher Kupferlösung; Anwendung von mehr Substanz, von weniger Kupferlösung, von stärkerer Verdünnung oder längere oder kürzere Kochzeit als 2 Minuten boten keine Vortheile. Die Lösungen des Zuckers wurden frisch bereitet verwendet, da sonst die Inversion durch gewisse Pilze und andere Einflüsse schnell fortschreitet. Die neue Tabelle des Verf. lautet:

Millig. Cu	Proc. Invertzucker	Millig. Cu	Proc. Invertzucker
50	0,05	85	0,21
55	0,07	90	0,24
60	0,09	95	0,27
65	0,11	100	0,30
70	0,14	105	0,32
75	0,16	110	0,35
80	0,19	115	0,38

Millig. Cu	Proc. Invertzucker	Millig. Cu	Proc. Invertzucker
120	0,40	220	0,96
125	0,43	225	0,99
130	0,45	230	1,02
135	0,48	235	1,05
140	0,51	240	1,07
145	0,53	245	1,10
150	0,56	250	1,13
155	0,59	255	1,16
160	0,62	260	1,19
165	0,65	265	1,21
170	0,68	270	1,24
175	0,71	275	1,27
180	0,74	280	1,30
185	0,76	285	1,33
190	0,79	290	1,36
195	0,82	295	1,38
200	0,85	300	1,41
205	0,88	305	1,44
210	0,90	310	1,47
215	0,93	315	1,50

Diese Tabelle gilt nur bei Einhaltung obiger Versuchsbedingungen. Die Verfahren von Biggart und von Patterson sind nach Ansicht des Verf. in ihrer gegenwärtigen Form zur Bestimmung des Invertzuckers im Rohrzucker gänzlich ungeeignet. Entgegen den früheren Ansichten fand Verf. durch Bleiessig nicht fällbare reducirende Substanzen neben Invertzucker in keinem Muster, mit Bleiessig fällbare reducirende Substanzen finden sich dagegen in vielen Rohrzuckern vor; zur Invertzuckerbestimmung muss daher die Lösung zuvor mit Bleiessig geklärt werden. (*Seperatabdruck vom Verf. eingesandt*).

Honig. O. Hehner macht darauf aufmerksam, dass von einer englischen Firma A. Lyle & Co. seit einiger Zeit ein aus Rohrzucker bereiteter sogenannter Kunsthonig *„Artificial honey“* in den Handel gebracht wird, welcher wie der natürliche Honig aus Dextrose und Laevulose besteht und letzterem mit Ausnahme des Geschmacks und Geruchs fast gleich steht. Zur chemischen Unterscheidung dieses Products von natürlichem Honig kann das vollständige Fehlen der Phosphorsäure dienen. Reiner Naturhonig enthält 0,014 — 0,035 Proc. Phosphorsäure, dagegen geben 50 g des Lyle'schen Kunsthonigs noch keine Spur Phosphorsäure. Die Glucosemischungen, die aus Stärke bereitet werden und ebenfalls als Honigsurrogate dienen, enthalten 0,085 — 0,107 Proc. Phosphorsäure. Diese letzteren unterscheiden sich von dem natürlichen, sowie von dem Lyle'schen Kunsthonig dadurch, dass ihre Asche stets neutral reagirt, während die Asche des ersteren stark alkalisch ist. (*D. Repert. f. anal. Chem. 86, 41.*) *E. S.*

Vom Auslande.

Strychnin- und Gelsemiinreactionen sind so ähnlich in vielen Punkten, dass in forensischen Fällen besonders dann Schwierigkeiten für den chemischen Experten entstehen können, wenn behufs einer Verschleierung absichtlich neben Strychnin auch Gelsemiin gegeben worden wäre. Dass letzteres bei einer letal verlaufenden Vergiftung vorgekommen sein könne, behauptet Raimondi, welcher den angeblichen Antagonismus der beiden Substanzen bestreitet. Er empfiehlt daher, in solchen zweifelhaften Fällen genau auf diejenigen Reactionen zu achten, welche für das Gelsemiin charakteristisch sind und ihnen durch Controlversuche das Verhalten des

Strychnins bei gleicher Behandlung gegenüber zu stellen. Bei Berührung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäureterhydrat giebt Gelsemiin eine himmelblaue Farbe, mit grünen Streifen durchsetzt, und endlich ganz in Grün übergehend, während Strychnin so behandelt ein Violett liefert, welches durch Rothblau in Ziegelroth und beim Verdünnen in Gelb übergeht. Concentrirte kalte Schwefelsäure löst Gelsemiin mit gelbbrauner, beim Erwärmen purpurroth werdender Farbe, das Strychnin ohne Farbe, warm mit gelbbrauner. Concentrirte Schwefelsäure und Zucker färben das Gelsemiin rothblau, das Strychnin in der Kälte gar nicht. Ueberchlorsäure färbt sich mit ersterem gelb, mit letzterem lebhaft roth. Ferricyankaliumhaltiges Ferrichlorid giebt nicht mit Strychnin, wohl aber mit Gelsemiin eine grüne Färbung. Endlich entsteht nur beim Strychnin eine, und zwar rothbraune Färbung, wenn die Lösung in Schwefelsäurebihydrat nach Zusatz von ein wenig Chlorkalium erhitzt wird. (*An. chim. med. farm. 1885, September, pag. 166.*)

Ferro Pagliari ist die Bezeichnung, unter welcher sich in Italien ein Eisenpräparat wie es scheint ziemlich rasch als Specialität eingeführt hat. Demselben wird von Vanni an der medicinischen Klinik in Florenz ein sehr günstiges Zeugniss ausgestellt. Es soll in jedem Alter und selbst bei vorhandenen Verdauungsstörungen sehr gut vertragen werden, nicht theuer sein und sich gut halten. Es bildet eine klare, hellgrüne Flüssigkeit von zusammenziehendem Geschmack und stark saurer, noch bei dreissigfacher Verdünnung deutlich wahrnehmbarer Reaction und zeigt ein specifisches Gewicht von 1,050. Durch sein Verhalten gegen Tannin und Silbernitrat charakterisirt es sich als eine Lösung von Ferrochlorid, welchem wahrscheinlich durch irgend welche Zusätze, vielleicht von Glycerin, eine gewisse Haltbarkeit verliehen ist. (*Lo Speriment. p. L'Orosi, 1885, Sett., An. VIII, No. 9, p. 305.*) Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Zeitschrift für Analytische Chemie, herausgegeben von Dr. C. Rem. Fresenius, Geh. Hofrath und Prof. in Wiesbaden. 25. Jahrg. I. Heft. 1886.

Mit dem freundlich ausschauenden Bilde des in der Wirklichkeit doch noch freundlicheren Verfassers beginnt der 25. Jahrgang der Zeitschrift und veranlasst diese wenigen begrüssenden Worte, da ein weiteres Eingehen auf diese eingelebte, längst anerkannte Grundlage der Fortschritte der analytischen Chemie unnöthig ist! Aus dem chemischen Laboratorium von Fresenius enthält dieses Heft übrigens eine sehr erwünschte grössere Abhandlung über bacteriologische Untersuchung von Wasser von v. Malapert-Neufville.

Jena. *Reichardt.*

Hirsch, Dr. Bruno: Universal-Pharmakopöe, eine vergleichende Zusammenstellung der zur Zeit in Europa und Nordamerika gültigen Pharmakopöen. Leipzig, Ernst Günther's Verlag, 1886. — Von diesem klassischen Sammelwerke liegt jetzt die sechste und siebente Lieferung als Doppelheft vor, welches mit Elixir. Aurant. compos. beginnt und mit Extract. Ratanhiae abschliesst, also unter anderem auch die Emulsiones enthält und zwar in der erheblichen Zahl von 80 verschiedenen Arten. Da die früheren Lieferungen dieses Werkes seiner Zeit mehr oder weniger eingehend besprochen worden sind, die vorliegenden aber denselben gleichen, so mag ein näheres Eingehen auf deren Inhalt füglich diesesmal unterbleiben, dagegen eine

Anzahl von Daten hier eine Stelle finden, welche sich aus dem gesammten bis einschliesslich des Buchstabens E jetzt gesammelten reichen Materiale ergeben. Es handelt sich um nicht weniger als 1136 Nummern in 4739, aus 17 zur Zeit giltigen Landespharmakopöen zusammengetragenen, vergleichend besprochenen Artikeln. Zu diesen 4739 Artikeln lieferten die nachgenannten Pharmakopöen die beigefügte Anzahl: Borrus. V 1, Boruss. VII 5, Boruss. VI 16, Norveg. 131, Germ. I 132, Hungar. 176, Austriac. 178, German. II 180, Roman. 183, Dan. 193, Fenn. 200, Suec. 213, Neerl. 225, Brit. 253, Graec. 301, Helv. 323, Russ. 328, Unit. Stat. 353, Hisp. 394, Belg. 458, Gall. 496, gewiss ein nicht uninteressanter Beweis der enormen Verschiedenheit in der Reichhaltigkeit der einzelnen Landespharmakopöen. Ferner zeigt die Vergleichung, dass sich von jenen Artikeln 518 nur in einer einzigen Pharmakopöe finden, dagegen 159 in 2, 104 in 3, 52 in 4, 49 in 5, 40 in 6, 21 in 7, 30 in 8, 15 in 9, 24 in 10, 18 in 11, 9 in 12, 16 in 13, 22 in 14, 8 in 15, 13 in 16 und endlich 58 gleichnamige Artikel in sämmtlichen 17 Pharmakopöen.

Man ersieht hieraus, wie ausserordentlich verschieden Totalumfang und Einzelinhalt der einzelnen Pharmakopöen heute noch sind und wie gering deshalb die Aussicht ist, eine amtliche internationale Pharmakopoe von universeller Giltigkeit je zu Stande zu bringen. Muss man somit sich ganz und gar mit dem neuerdings verfolgten Gedanken einverstanden erklären, eine Uebereinstimmung in den Arzneimitteln verschiedener Länder nur bezüglich gleichen physiologischen Wirkungswerthes der heftig wirkenden anzustreben, so ergiebt sich aber andererseits und ganz besonders, so lange diese Bestrebungen noch nicht zu dem erwünschten Ziele geführt haben, die Nothwendigkeit, ein Werk zu besitzen, welches es, wie das vorliegende, ermöglicht, sich jeden Augenblick über ein bestimmtes in irgend einer beliebigen Pharmakopoe aufgenommenes Mittel genau zu orientiren und damit allen Vorkommnissen der heutzutage international gewordenen Receptur zu genügen.

Nicht uninteressant dürfte es für den Leser sein, die obenerwähnten Mittel kennen zu lernen, welche in allen 17 berücksichtigten Pharmakopöen ihren Platz behaupten. Es sind dies, wohlbemerkt innerhalb der ersten fünf Buchstaben des Alphabets, die folgenden: Acetum Scillae, Acidum arsenicosum, Ac. citricum, Ac. hydrochloricum, Ac. nitricum, Ac. sulfuricum, Ac. sulf. dilutum, Ac. tannicum, Ac. tartaricum, Adeps, Aether, Aeth. aceticus, Aloë, Alumen, Al. ustum, Ammoniacum, Ammonium chloratum, Amygdalae amarae, Am. dulces, Amylum, Aqua, Aq. Calcariae, Aq. chlorata, Aq. destillata, Aq. Flor. Aurant., Aq. Föniculi, Aq. Menthae piperitae, Aq. Rosae, Argentum nitricum fusum, Asa fötida, Balsamum Copaivae, Bals. Peruvianum, Benzoë, Bismutum subnitricum, Borax, Bulbus Scillae, Calcaria chlorata, Calcaria usta, Camphora, Cantharides, Cera flava, Cerussa, Cetaceum, Chininum sulfuricum, Chloroformium, Collodium, Cortex Cascarillae, Cort. Chinae, Cort. Quercus, Crocus, Cubebae, Emplastrum Lithargyri, Extractum Gentianae, Extr. Hyoscyami, Extr. Rhei, Extr. Secalis cornuti, Extr. Strychni. Wie man sieht, steht die Zahl der Pharmakopöen, in welche ein Mittel Aufnahme gefunden hat, durchaus nicht im geraden Verhältniss zu seiner pharmakodynamischen Bedeutung und häufigen Verwendung, denn während z. B. Acidum citricum, Aether aceticus, Alumen ustum, Ammoniacum, Benzoë, Cerussa, Cetaceum, Cortex Cascarillae in allen Pharmakopöen wiederkehren, ist dieses nicht der Fall für so wichtige Dinge, wie Acidum carbolicum, Acidum salicylicum, Atropinum und Extractum Belladonnae, ganz abgesehen von neueren, erst seit einem Jahrzehnt in Aufnahme gekommenen Mitteln.

Es soll nicht versäumt werden, hier mitzutheilen, dass der Inhalt derjenigen Landespharmakopöen, welche während des Druckes des vorliegenden Werkes in neuer Ausgabe erschienen sind, wie die Pharm. Belg., Brit., Fenn. und Hispan., soweit er von demjenigen früherer Ausgaben abweicht und von dem Weiterschreiten der Universalpharmakopöe schon überholt war,

nachträglich beim Schlusse der ersten Hälfte des Werkes in einer kurzen Zusammenstellung die gebührende Berücksichtigung finden soll. Dieser erste Band aber dürfte um so sicherer in aller Kürze vollendet sein, als das gesammte Manuscript, welches noch dazu erforderlich ist und den Buchstaben Y mitumfasst, sich in Händen des Verlegers befindet.

Heidelberg. Dr. *Vulpius.*

Apotheken-Manual. Anleitung zur Herstellung von in den Apotheken gebräuchlichen Präparaten, welche in der Pharm. German. ed. II. keine Aufnahme gefunden haben, von Siegfried Mühsam, Apotheken-Besitzer in Lübeck. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Leipzig. Denicke's Verlag, 1886. Preis 3 Mark. — In sehr kurzer Zeit, nach kaum einem Jahre, hat sich eine zweite Auflage des Apotheken-Manuals nöthig gemacht; dies ist die beste Empfehlung für das Buch und ein sicherer Beweis, dass dasselbe günstige Aufnahme gefunden und sich praktisch bewährt hat.

G. Hofmann.

Illustrirtes Lexikon der Verfälschungen und Verunreinigungen der Nahrungs- und Genussmittel, der Colonialwaaren und Manufacte, der Drogen. Chemikalien und Farbwaaren, Gewerblichen und Landwirthschaftlichen Producte, Documente und Werthzeichen. Mit Berücksichtigung des Gesetzes vom 14. Mai 1879, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, sowie aller Verordnungen und Vereinbarungen. Unter Mitwirkung von Fachgelehrten und Sachverständigen herausgegeben von Dr. Otto Dammer. Erscheint in 5 Lieferungen à 5 Mark. 3. Lieferung. Leipzig, 1885, Verlag von J. J. Weber. — Die einzelnen Lieferungen des schönen Werkes erscheinen erfreulich schnell hintereinander; die vorliegende Lieferung schliesst mit „Kümmelöl“. Viele vortrefflich bearbeitete Artikel, wie Gewebe, Grassamen, Hefe, Kaffee, Kakao, Kali- und Kaliumsalze, Kartoffeln sind auch reichlich mit Illustrationen ausgestattet.

Dresden. *G. Hofmann.*

Bericht über die vierte Versammlung der Freien Vereinigung Bayrischer Vertreter der angewandten Chemie zu Nürnberg am 7. und 8. August 1885. Herausgegeben von Dr. A. Hilger und Dr. R Kayser, als Mitglieder des geschäftsführenden Ausschusses. Mit zwei Holzschnitten. Berlin, Verlag von J. Springer, 1886. Preis 2 Mark. — Ueber die Thätigkeit der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie herrscht in der Fachpresse nur eine Stimme der Anerkennung; ihre Verhandlungen und Beschlüsse erregen fortdauernd das allgemeinste Interesse und es ist deshalb die Veröffentlichung eines ausführlichen und officiellen Berichts über die im August vorigen Jahres stattgehabte Versammlung mit Dank zu begrüssen. Die zur Debatte und Beschlussfassung gestellten Themata waren folgende: Ueber Essiguntersuchung; über das Schwefeln des Hopfens; Glycerinbestimmung im Weine; Bestimmung von Fuselöl; Nachweis der Salicylsäure; Weinfarben; was soll in Zukunft bei der Bereitung des bayrischen Bieres erlaubt sein; über Honiguntersuchung; Verfälschung des Leders; über Beurtheilung hefetrüber Biere; über Untersuchung des Pfeffers; zur Milchanalyse; Weinsteinfälschung. — Der Bericht enthält eine ganze Fülle praktischer Winke und Rathschläge bezüglich der Ausführung der Untersuchungen sowohl, wie auch der Beurtheilung der Untersuchungsresultate und dürfte jedem in der Nahrungsmittelchemie thätigen Apotheker und Chemiker unentbehrlich sein. Einzelne Gegenstände des Berichts sind im Archiv schon ausführlicher besprochen worden, im vorliegenden Heft findet sich ein Referat über Glycerinbestimmung im Weine.

Dresden. *G. Hofmann.*

Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Prof. Dr. W. Förster u. s. w. Erste Abtheilung, 43. Lieferung: Handwörterbuch der Zoologie, Anthropologie und Ethnologie. Fünfzehnte Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1885. 128 S. in gr. 8. — Inhalt: „Heteronereis“ (Schluss) bis „Icteridae“. Abermals eine reiche Auswahl der werthvollsten kleineren wie grösseren Artikel, von welchen wir beispielsweise hervorheben: „Hindu“, „Hirudo“, „Höhlenmenschen“, „Hörorganentwicklung“, „Hühnerei“, „Hünengräber“, „Hypnotismus“, „Jakuten“, „Japaner“, „Javanen“, „Ichthyosauri“ u. s. w. — Um indessen auch ein Beispiel der Darstellung zu geben, theilen wir mit, was der Anthropologe von Hellwald über „Hoschu“ sagt: „Stamm in Osttibet, ausgezeichnet durch seine auffallende Frauentracht. Die Frauen tragen nämlich Strohsandalen oder rothe Tuchstiefel, weite flatternde Hosen aus schmutziggrauem Wollstoffe, auf nacktem Leibe eine kurze Pelzweste und bei grosser Kälte darüber eine braun und schwarz gestreifte Lodendecke, die wie ein flacher Mantel mittelst eines Strickes um den Hals gebunden wird. Ein monströser Chignon aus Yakhaaren oder Schafwolle, aus zwei schraubenartig gewundenen dicken Wülsten bestehend, endet nach rückwärts in langen Fransen, dazu kommt noch ein mächtiger grellrother Korallenzweig als linksseitiger und ein schweres Gold- oder Silbergehänge als rechtsseitiger Ohrschmuck“. — Der Artikel „Husten“ wird von Prof. G. Jäger definirt wie folgt: „Der Husten ist eine Reflexbewegung, ausgelöst durch endogene oder exogene Duftstoffe oder von innenher in den Kehlkopf gelangende Schleimpartien oder eingedrungene Fremdkörper, welche die Nerven des Kehlkopfs reizen. Durch vivisectorische Versuche ist nachgewiesen, dass die reflexvermittelnden Nerven die oberen Kehlkopfszweige des nervus vagus sind. Nach Durchschneidung derselben bleibt der Hustenreflex aus. Mechanisch ist das Husten eine explosive Exspiration. Biologisch ist der Husten eine Reaktion, um die den Reiz hervorbringenden Objecte auszustossen. Der endogene Husten ist eine Begleitungserscheinung nicht bloss von krankhaften Vorgängen in den Athmungswerkzeugen selbst, erzeugt durch endogene Duftstoffentbindung, sondern kann auch Krankheiten oder krankhafte Thätigkeit anderer Organe, z. B. die des Magens begleiten. Der Grund liegt darin, dass alle im Körper zur Entwicklung gelangenden Krankheitsstoffe per diffusionem in die Lungenluft gerathen und bei der Ausathmung die reflexempfindlichen Stellen des Kehlkopfs tangiren. Da sie auch in die Aussenluft gelangen, so kann der Husten ansteckend auf andere Personen wirken“.

Zweite Abtheilung, 29. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Chemie. Dreizehnte Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1885. 128 S. in gr. 8. — Inhalt: Fortsetzung des III. Bandes. Artikel: „Dichte“ (Schluss. S. 241—280). „Didym“ (S. 280—285). „Diffusion“ (S. 285—314). „Dinte“ (S. 314—319). „Diphenylverbindungen“ (S. 319—368). Neben diesen mit erschöpfender Gründlichkeit behandelten rein wissenschaftlichen Artikeln dürfte von allgemeinem Interesse sein, was hier über die Geschichte der Dinte gesagt ist. „Zur Geschichte der Dintenfabrikation sei kurz erwähnt, dass die von den Chinesen, von Griechen und Römern verwendete Dinte ihrer Zusammensetzung nach eher unserer heutigen Duckerschwärze oder den Tuschen, als unserer Dinte glich, da sie aus sehr fein vertheiltem Lampenruss bestand, welcher in geeigneter Weise in einer Flüssigkeit suspendirt war. Griechen und Römer scheinen den Dinten übrigens auch schon einen Zusatz von Metallsalzen gegeben zu haben, denn man hat auf vielen Manuscripten dieser Culturvölker vitriolhaltige Stoffe gefunden. Erwähnt wird die Dintenbereitung bei Plinius und Vitruvius, sowie bei dem griechischen Schriftsteller Dioscorides, welchem wir das älteste Recept für Russdinte verdanken. Nach Hotz-Osterwald tritt mit dem III. Jahrhundert nach Christi eine Abkochung aus Weinhefe, das „Rebenbraun“, zuerst in Griechenland auf und herrscht, nahezu alle erhaltenen Handschriften der antiken Welt umfassend, bis zu seiner Ablösung durch die Gallus-Dinte im XIV.

Jahrhundert. Letztere ist nach demselben Autor unzweifelhaft eine arabische Erfindung. Ueber die Natur der von den Mönchen im Mittelalter fabricirten äusserst haltbaren und tiefschwarzen Dinten ist mit Sicherheit wenig bekannt. Es sei jedoch erwähnt, dass die geringere Dauerhaftigkeit unserer Dinten wohl häufig verursacht wird durch die Natur des beschriebenen Papiers, in welchem sich nicht selten Chlor, Alaun resp. schwefelsaure Thonerde, Kalk etc. finden, welche Körper zerstörend auf die Farbstoffe der Dinten wirken können. Die erste wissenschaftliche Untersuchung über Dinten stammt von Lewis aus dem Ende des vorigen Jahrhunderts; von ihm wird zuerst ein Zusatz von Campecheholzextrakt zu Gallusdinte empfohlen. Später haben sich noch eingehender mit Dinten beschäftigt: Ribaucourt, dessen ausführliche Abhandlung in den Annales de chimie für 1798 alles bis dahin über Dinten bekannt gewordene zusammenfasst, sowie später Reid, Bostock, Viedt, Hotz-Osterwald, Berzelius, Böttcher und viele andere". —

Zweite Abtheilung, 30. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Mineralogie, Geologie und Paläontologie. Zehnte Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1885. 128 S. in gr. 8. — Inhalt: „Die Quellen" von Prof. Dr. von Lasaulx (S. 129—135. Schluss). „Radiolarien" von Dr. Fr. Rolle (S. 135—138). „Reactionen, chemische, der Minerale" von Prof. Dr. Kenngott (S. 138—142). „Reptilien" von Dr. Fr. Rolle (S. 142—164). „Rhizopoden" von Dr. Fr. Rolle (S. 164—179). „Salze" von Prof. Dr. Kenngott (S. 179—188). „Säugethiere" von Dr. Fr. Rolle (S. 188—222). „Schichtenlehre" von Prof. Dr. von Lasaulx (S. 222—234). „Schichtensysteme und geologische Perioden" von Dr. Fr. Rolle (S. 234—237). „Schwankungen im Niveau von Meer und Festland" von Prof. Dr. von Lasaulx (S. 237—256). „Silicate" von Prof. Dr. Kenngott (S. 256). — Ein Blick auf dieses Inhaltsverzeichniss zeigt uns die Reichhaltigkeit der behandelten Artikel, welche sich, wie in allen vorhergehenden Lieferungen, durch vorzügliche Darstellungsweise auszeichnen.

Zweite Abtheilung, 31. Lieferung enthält: „Handwörterbuch der Chemie. Vierzehnte Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1885. 128 S. in gr. 8. — In dieser Lieferung wird (S. 369) der Artikel „Diphenylverbindungen" zu Ende geführt, dann folgt (S. 369—418) eine interessante Abhandlung über „Dissociation", an welche sich eine bedeutungsvolle Arbeit über „Dünger" (S. 418—475) anreiht. Letztere wird eingeleitet durch eine geschichtliche Entwicklung der Düngerlehre von der Zeit eines Bernard Palissy (1510—1590) an (des Begründers der sogenannten Salztheorie, nach welcher Salze als Pflanzennahrung angesehen wurden) bis auf die Gegenwart. Es werden die einzelnen Düngemittel ausführlich besprochen und zwar in dieser Reihenfolge: 1) Der Stalldünger und sonstige Abfälle ländlicher Wirthschaften (Compost). 2) Abfall des städtischen Haushalts (Cloakenmasse, Canalinhalt, städtisches Kehricht, Poudrette). 3) Abfälle des thierischen Körpers (Knochen, Fleisch, Blut, Horn etc.) 4) Stickstoffreiche Guanosorten. 5) Rohe und aufgeschlossene Phosphate. 6) Salze der Alkalien. 7) Kalk und Gyps. 8) Mineralischer Detritus, Mergel, Schlick, Schlamm. 9) Reste pflanzlichen Ursprungs, Torf etc. 10) Abfälle der Fabriken und Gewerbe. Endlich folgt eine Abhandlung über Eisen (S. 476—496), welche in vorliegender Lieferung das Geschichtliche, das Vorkommen und die Darstellung von reinem Eisen, Roheisen und schmiedbarem Eisen behandelt. In vorzüglicher Ausführung sind abgebildet: Hochofen, Frischherd, Puddelofen, Bessemerofen und Siemens-Martin-Ofen. *A. Geheeb.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 4. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Beiträge zur bakterioskopischen Wasseruntersuchung.

Von Dr. Link, Korps-Stabsapotheker in Stettin.

Nachdem durch die mustergültigen Arbeiten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes über den Nachweis von Mikroorganismen in Luft, Erde und Wasser weitere Kreise zu Untersuchungen auf diesen Gebieten angeregt worden sind, haben sich verschiedentlich in der mir zugängigen Literatur Mittheilungen über den Gehalt der Luft an entwicklungsfähigen Keimen gefunden, dagegen sind mir, ausser den vom Kaiserlichen Gesundheitsamte bekannt gegebenen Daten, Angaben über den Gehalt von Brunnenwässern an Bakterien nicht zu Gesicht gekommen. Die allgemeine Kenntniss auf diesem Gebiete beschränkt sich daher im Wesentlichen auf die in dem bekannten Bericht des Kaiserlichen Gesundheitsamtes und des Professor Dr. Tiemann vom 12. Februar 1883 niedergelegten Angaben und zwar ist in diesem Bericht neben den speciellen Daten über den bezüglichen Gehalt des Wassers der Wuhle, des Grenzgrabens, des Rummelsburger Sees, der Spree, sowie des filtrirten Berliner Leitungswasser nur kurz erwähnt, dass das Wasser verschiedener Berliner Brunnen einen Gehalt von 40 bis 160 entwicklungsfähigen Keimen aufwies und in einigen Fällen die Zahl von 4000 und 12000 erreichte.

Neuerdings ist nun in der im Mai vorigen Jahres in Berlin stattgehabten Choleraconferenz auf eine Anfrage des Geh. Rath Dr. Günther: „welches Kriterium für die etwaige Gesundheitsgefährlichkeit eines Wassers maassgebend sei“, vom Geh. Rath Professor Dr. Koch eine Auslassung über die Tragweite der bakterioskopischen Wasseruntersuchung erfolgt, welche, von so berufener Seite kommend, wohl die allgemeinste Beachtung verdient und welche ich glaube

hier im Wortlaut wiedergeben zu sollen, umsomehr als in der pharmaceutischen Fachliteratur hierüber meines Wissens noch nicht berichtet worden ist. — Der bezügliche Passus lautet:[1]

„Bisher hat man gewöhnlich das Trinkwasser nach seiner chemischen Beschaffenheit beurtheilt, und es als schlecht bezeichnet, wenn die übrigens ziemlich willkürlich aufgestellten Grenzwerthe überschritten waren. Jetzt wird man sich mit einer rein chemischen Untersuchung nicht mehr begnügen können, namentlich wenn man wissen will, ob das Wasser frei von Infectionsstoffen ist und ob auch eine eventuelle Verunreinigung des Wassers durch solche nicht zu befürchten ist. Da nun aber alle Infectionsstoffe, welche wir bisher kennen gelernt haben, zu den Mikroorganismen gehören, so muss natürlich der Gehalt des Wassers an Mikroorganismen zur Beurtheilung desselben von der grössten Wichtigkeit sein. Denn wenn es auch nicht gelingt, im Wasser die vielleicht sehr spärlich vorhandenen Infectionskeime selbst zu finden, so deutet doch ein reichlicher Gehalt von Mikroorganismen an, dass das Wasser in Zersetzung befindliche und mit Mikroorganismen beladene Beimischungen, unreine Zuflüsse u. s. w. erhalten hat, welche denselben unter den vielen unschädlichen Mikroorganismen unter Umständen auch pathogene, d. h. Infectionsstoffe zuführen könnten. Auch das von Haus aus reine und gute Quell- oder Brunnenwasser und das durch Filtration von suspendirten Bestandtheilen und von Mikroorganismen befreite Wasser ist nicht ganz frei von Bakterien und Pilzen. Letztere siedeln sich auch in den Brunnen und Wasserleitungsröhren an und mischen sich von da aus dem gereinigten Wasser wieder bei. Doch sind dies nur unschädliche Arten und ihre Zahl ist in derartigen Wässern eine verhältnissmässig geringe. So weit die bisherigen Erfahrungen reichen, schwankt die Zahl der Mikroorganismen in guten Wässern zwischen 10—150 entwickelungsfähigen Keimen im Cubikcentimeter. Sobald die Zahl der Keime diese Zahl erheblich übersteigt, dann ist das Wasser als unreiner Zuflüsse verdächtig anzusehen. Steigt die Zahl auf 1000 und mehr im Cubikcentimeter, dann würde ich ein solches Wasser nicht mehr, wenigstens nicht zu Zeiten einer Choleraepidemie als Trinkwasser zulassen. Selbstverständlich ist die Zahl 1000 hier von mir ebenso willkürlich

1) Deutsche Medicin. Wochenschrift. No. 37. 1885.

normirt, wie es bei den chemischen Grenzwerthen der Fall gewesen ist, und ich überlasse einem Jeden diese Zahl nach seiner Ueberzeugung abzuändern. Der Nachweis der Mikroorganismen im Wasser geschieht mit dem Ihnen Allen bereits bekannten Platten-Verfahren, welches gerade für diesen Zweck die einfachste Ausführung zulässt. Auch ein Chemiker würde das Verfahren in kürzester Zeit erlernen und, da er sich die erforderliche Nährgelatine selbst bereiten kann und sich nur auf die Zählung der zur Entwickelung gekommenen Keime zu beschränken braucht, nicht mehr Arbeit und Zeit darauf zu verwenden haben, als zur Bestimmung eines der chemischen Bestandtheile des Wassers."

Leider sind, wie allerdings in der Choleraconferenz selber nicht wohl erwartet werden konnte, oder auch meines Wissens an keiner anderen Stelle die detaillirten Untersuchungsresultate, welche zu den in der Koch'schen Rede gezogenen Folgerungen geführt haben, veröffentlicht worden und ebenso beschränken sich die neuesten Mittheilungen des Kaiserlichen Gesundheitsamtes über bakterioskopische Wasseruntersuchungen wiederum auf die Beschaffenheit des Berliner Leitungswassers, sowie des Wassers der Spree und des Tegeler Sees.

Diese Umstände, sowie die bei zahlreichen im Laufe der letzten 2 Jahre ausgeführten Untersuchungen beobachtete geringe Uebereinstimmung der bakterioskopischen Untersuchung mit dem chemischen Befunde, veranlassten mich neuerdings, eine Anzahl hiesiger Brunnenwässer sowohl chemisch als auch bakterioskopisch zu untersuchen, in der Hoffnung, hierdurch in gewissem Grade eine Grundlage für die Beurtheilung der bakterioskopischen Untersuchungsresultate zu gewinnen. Die nachstehend zusammengestellten Daten decken sich nun aber nur in so geringem Maasse mit den oben angeführten Auslassungen Koch's, dass es wünschenswerth erscheinen muss, wenn von recht vielen Seiten, unter gleichzeitiger Feststellung der chemischen Beschaffenheit der Wässer, Beobachtungen über den Gehalt natürlicher Wässer an entwicklungsfähigen Keimen angestellt würden. Da sich die Beobachtungen des Einzelnen, infolge der sehr schnellen Vermehrung der im Wasser enthaltenen Keime, im Allgemeinen auf örtliche Vorkommnisse beschränken müssen, so wird es mir auf dem angedeuteten Wege möglich sein, umfassenderes Material zur Beurtheilung der zur Zeit wohl noch als offen anzusehenden Frage zu erhalten, ob und in welchem Maasse die mehr oder weniger

grosse Zahl der vorgefundenen Mikroorganismen einen Rückschluss auf die Gesundheitsgefährlichkeit resp. Reinheit des Wassers gestattet. —

Die in nachstehender Tabelle enthaltenen Zahlen über den Befund an Mikroorganismen sind nach der seiner Zeit vom Kaiserlichen Gesundheitsamte mitgetheilten Methode, welche im Heft 12 des vorigen Jahrganges dieser Zeitschrift von Dr. med. Becker eingehend erörtert ist, ermittelt worden. Zur Entnahme der Proben wurden sterilisirte Gläser benutzt und erfolgte die Untersuchung der Proben entweder sofort oder spätestens 1 bis 2 Stunden nach der Einfüllung. — Die chemische Untersuchung ist nach dem bekannten Werke von Kubel-Tiemann durchgeführt und zwar die Härtebestimmung nach der Methode von Clark, die Feststellung des Reductionsvermögens gegen Kaliumpermanganat nach Kubel-Tiemann unter 5 Minuten langem Kochen, die Bestimmung der Salpetersäure nach Marx, der salpetrigen Säure nach Trommsdorff, des Ammoniaks nach Frankland und Armstrong und des Chlors mittelst $^1/_{10}$ Normalsilberlösung.

Vergleicht man die chemischen Befunde der nachstehenden Tabellen mit den Ergebnissen der bakterioskopischen Untersuchung, so tritt unverkennbar zu Tage, dass regelmässige Beziehungen zwischen beiden nicht obwalten. — Zahlreiche Brunnenwässer, welche dem chemischen Befunde nach als völlig frei von verunreinigenden jauchigen Zuflüssen angesehen werden müssen und deren geringer Gehalt an Chlor und Salpetersäure der Bodenbeschaffenheit zuzuschreiben ist, verbleiben zwar innerhalb des von Koch für gute Wässer normirten Gehalts an Mikroorganismen resp. es ist dieser Gehalt nur unbedeutend überschritten, dagegen enthalten andere, chemisch gleich gute Wässer ungleich grössere, zum Theil sogar, wie der sub No. 38 verzeichnete Brunnen, sehr erhebliche Mengen Bakterien. Ferner weisen die, ihrem vermehrten Gehalt an Chloriden und Nitraten nach als weniger rein zu erachtenden Wässer, zum Theil ziemlich geringe, zum Theil grössere Mengen entwicklungsfähiger Keime auf, ohne dass die chemischen Daten für diese Verschiedenheit einen Anhalt zu liefern vermögen und schliesslich ergaben die vom chemischen Standpunkt aus unbedingt zu verwerfenden Wässer vielfach sehr geringe Mengen von Bakterien, während auch bei dieser Serie Wässer die stärker mit Mikroorganismen durchsetzten eine Gleichmässigkeit des chemischen und

No.	Bezeichnung resp. Lage des Brunnens	Datum der Untersuchung	Härtegrade, deutsche	Zur Oxydirung verbrauchtes $KMnO^4$ (in 100000 Theilen)	Salpetersäure (in 100000 Theilen)	Salpetrige Säure (in 100000 Theilen)	Ammoniak (in 100000 Theilen)	Chlor (in 100000 Theilen)	Mikroorganismen pro 1 ccm Wasser
1	Hof der Schneckenthorkaserne	11./8. 84	26,0	0,57	8,0	0	0,07	16,0	1150
—	do.	17./1. 85	—	—	—	—	—	—	4860
2	Hof der Garnison-Bäckerei	28./8. 84	32,5	2,25	11,4	0	0,35	20,23	1970
3	Auf dem Platze vor d. Königsthorkaserne	21./7. 84	25,1	0,79	13,7	0	0	13,0	1040
—	do.	2./11. 85	32,0	0,68	26,66	0	0	22,52	360
4	Hof des Kasinogebäudes	2./7. 85	85,0	3,51	32,0	0	0	34,79	3240
5	Auf dem Petrikirchplatz	1./9. 85	19,2	0,88	4,88	0	0	5,5	420
6	Ecke der Junker- und Frauenstrasse	5./9. 85	21,6	1,33	5,32	0	0,34	9,94	330
7	In der Splittstrasse	27./10. 85	19,0	0,68	6,0	0	0,03	12,42	225
8	Ecke der Schulzen- und Reifschlägerstr.	do.	15,0	0,32	2,4	0	0	4,97	435
—	do.	12./12. 85	—	—	—	—	—	—	60
9	Vor der Frauenthorkaserne	28/10. 85	16,4	0,42	0,5	0	0	3,95	60
—	do.	18./11. 85	—	—	—	—	—	—	540
—	do.	24./11. 85	—	—	—	—	—	—	120
10	Fort Leopold	28./10. 85	25,0	0,48	6,4	0	0	6,74	2100
11	Hausbrunnen in der Giesebrechtstrasse	2/11. 85	18,6	1,23	2,0	0	0,2	1,77	780
12	Ecke der Moltke- und Pölitzerstrasse	do.	47,5	0,41	21,3	0	0	16,33	612
—	do.	18./11. 85	—	—	—	—	—	—	69
—	do.	5./12. 85	—	—	—	—	—	—	24
13	Schlosshofbrunnen	3./11. 85	17,9	1,23	2,33	0	0,08	3,55	165
—	do.	18./11. 85	—	—	—	—	—	—	53

No.	Bezeichnung resp. Lage des Brunnens	Datum der Untersuchung	Härtegrade, deutsche	Zur Oxydirung verbrauchtes $KMnO^4$	Salpetersäure	Salpetrige Säure	Ammoniak	Chlor	Mikroorganismen pro 1 ccm Wasser
				in 100000 Theilen					
14	Brunnen in der Schuhstrasse	3./11. 85	20,0	0,66	8,66	0	0	14,2	2385
15	Brunnen in der Heiligengeiststrasse	do.	30,0	1,48	12,0	0	0,2	15,79	2070
—	do.	31./7. 85	—	—	—	—	—	—	2000
16	Fort Wilhelm	10./11. 85	18,6	0,46	3,63	0	0	7,1	4680
17	Hausbrunnen Prutzstrasse	do.	52,5	0,62	36,3	Spur	0	9,94	93
18	Artillerie-Kaserne, nördlicher Giebel	4./11. 85	17.0	0,28	0,5	0	0	4,26	1800
—	do.	12./11. 85	—	—	—	—	—	—	2220
—	do.	27./11. 85	—	—	—	—	—	—	330
—	do.	17./12. 85	—	—	—	—	—	—	1800
19	Artillerie-Kaserne, südlicher Giebel	4./11. 85	19,0	0,32	5,0	0	0	6,39	1080
—	do.	27./11. 85	—	—	—	—	—	—	295
—	do.	17./12. 85	—	—	—	—	—	—	2160
20	Brunnen in der Friedrichsstrasse	4./11. 85	15,5	0,19	0,9	0	0	3,19	160
—	do.	12./11. 85	—	—	—	—	—	—	66
—	do.	17./11. 85	—	—	—	—	—	—	168
—	do.	17./12. 85	—	—	—	—	—	—	110
21	Brunnen in der Poterne der Südbatterie	5./11. 85	16,3	0,48	0,40	0	0	2,48	900
—	do.	12./11. 85	—	—	—	—	—	—	1570
—	do.	17./12. 85	—	—	—	—	—	—	2900
22	Brunnen in Fort Preussen	5./11. 85	15.7	0,34	0,80	0	0	2,48	1800
—	do.	5./12. 85	—	—	—	—	—	—	1080
23	Unterer Rosengarten	11./11. 85	25,0	0,68	29,0	0	0	19,88	90
—	do.	17./11. 85	—	—	—	—	—	—	92
—	do.	28./11. 85	—	—	—	—	—	—	90
—	do.	1./12. 85	—	—	—	—	—	—	480

—	do.	4./12. 85	—	—	—	—	—	—	[illegible]
24	Oberer Rosengarten	11./11. 85	14,5	davon 0,47 zur Oxydir. v. Eisen 0,72	0	0	0	3,9	30
—	do.	17./11. 85	—	—	—	—	—	—	25
—	do.	1./12. 85	—	—	—	—	—	—	75
—	do.	4./12. 85	—	—	—	—	—	—	220
25	Rossmarkt	13./11. 85	14,3	0,28	1,8	0	0	4,97	360
26	Ecke der Wollweberst. u. d. Rosengarten	11./11. 85	37,5	0,82	47,2	0	0	53,96	720
—	do.	12./12. 85	—	—	—	—	—	—	180
27	Untere Breitestrasse	11./11. 85	15,0	0,66	Spur	Spur	Spur	4,97	690
—	do.	12./12. 85	—	—	—	—	—	—	90
28	Obere Breitestrasse	11./11. 85	19,0	0,32	9,09	0	0	13,84	1800
—	do.	12./12. 85	—	—	—	—	—	—	1920
29	Ecke der Wollweber- und Breitestrasse	17./11. 85	17,4	0,69	6,5	0,08	0,12	11,36	64
—	do.	21./11. 85	—	—	—	—	—	—	570
—	do.	28./11. 85	—	—	—	—	—	—	128
—	do.	1./12. 85	—	—	—	—	—	—	175
—	do.	4./12. 85	—	—	—	—	—	—	186
30	Brunnen am Marienstiftsgymnasium	13./11. 85	15,2	0,51	3,6	0	Spur	5,68	750
31	Kohlmarkt	13./11. 85	22,0	2,12	1,5	0	0,6	13,49	1950
—	do.	5./12. 85	—	—	—	—	—	—	1890
32	Speicherstrasse	14./11. 85	13,5	1,64	0	0	Spur	1,42	390
—	do.	11./12. 85	—	—	—	—	—	—	270
33	Lastadie No. 93	14./11. 85	30,0	davon 0,64 für Eisen 9,96	Spur	0	3,5	57,51	600
—	do.	11./12. 85	—	—	—	—	—	—	27400
—	do.	21./12. 85	—	—	—	—	—	—	26000
34	Kirchenstrasse	14./11. 85	9,4	davon 0,31 für Eisen 4,13	0	0	0,4	17,04	975
—	do.	11 /12. 85	—	—	—	—	—	—	102

No.	Bezeichnung resp. Lage des Brunnens	Datum der Untersuchung	Härtegrade, deutsche	Zur Oxydirung verbrauchtes $KMnO^4$	Salpetersäure	Salpetrige Säure	Ammoniak	Chlor	Mikroorganismen pro 1 ccm Wasser
				in 100000 Theilen					
35	Kirchplatz	17./11. 85	15,0	0,25	0,9	0	0	3,19	150
—	do.	10./12. 85	—	—	—	—	—	—	108
36	Bergstrasse	17./11. 85	19,0	0,28	2,2	0	0	6,74	540
—	do.	10./12. 85	—	—	—	—	—	—	225
37	Victoriaplatz	17./11. 85	21,2	0,85	Spur	0	0	3,85	156
—	do.	10./12. 85	—	—	—	—	—	—	200
38	Schillerstrasse	18./11. 85	15,0	0,40	0	0	0	2,84	9400
—	do.	24./11. 85	—	—	—	—	—	—	10800
—	do.	5./12. 85	—	—	—	—	—	—	11400
—	do.	22./12, 85	15,0	0,51	0	0	0	2,84	9100
39	Ecke der Kronprinzen-u. Pölitzerstrasse	18./11. 85	13,6	0,47	0	0	Spur	2,84	120
40	Heumarkt	18./11. 85	26,6	0,85	23,6	0,03	0	15,62	315
41	Ecke der Falkenwalder- und Philippstr.	21 /11. 85	13,0	0,57	0	0	0	1,42	45
42	Ecke der Hohenzollern- u. Kurfürstenstr.	do.	21,6	0,16	2,9	0	0	3,55	36
43	Paradeplatz	do.	28,8	0,85	7,2	0	Spur	12,42	410
44	Posthof	do.	42,5	3,7	0,9	0,06	0,12	4.97	120
—	do.	10./12. 85	—	—	—	—	—	—	36
—	do.	14./12. 85	—	—	—	—	—	—	15
—	do.	17./12. 85	—	—	—	—	—	—	12
45	Ecke der Wollweber- und Mönchenstr.	23./11. 85	15,0	0,41	5,1	0	0	9,23	1260
46	Ecke der Spitzgasse u. Wollweberstrasse	do.	28,0	0,53	22,8	0	Spur	28,4	390
47	Grabowerstrasse	do.	14,0	0,28	0	0	0	2,48	66

bakterioskopischen Befundes nicht zu Tage treten lassen. — Von Bakterien völlig freie Brunnenwässer wurden bei diesen Untersuchungen nicht aufgefunden. —

Zieht man die aus diesen Beobachtungen sich ergebenden, den herrschenden Anschauungen gegenüber auffallenden Thatsachen in Betracht und zwar, dass einerseits chemisch gute, directen und indirecten animalischen Zuflüssen nicht zugängige Brunnenwässer unter bisher nicht mit Sicherheit ermittelten Umständen nicht selten beträchtliche Mengen Mikroorganismen enthalten und dass andererseits chemisch schlechte, durch jauchige Zuflüsse zweifellos verunreinigte Wässer häufig, unter ebenfalls noch nicht aufgeklärten Bedingungen, sehr unbedeutende Mengen zur Entwicklung gelangende Bakterien aufweisen, sowie ferner, dass bei wiederholten Untersuchungen derselben Brunnenwässer, wie aus der vorstehenden Tabelle hervorgeht, sich häufig erhebliche Schwankungen des Gehalts an Mikroorganismen herausgestellt haben, welche Schwankungen bei der permanent in starkem Maasse im Brunnenwasser vor sich gehenden Vermehrung der Mikroorganismen schon durch nebensächliche Umstände, wie die stark vermehrte oder aber entsprechend verminderte Inanspruchnahme eines Brunnens, einen aussergewöhnlichen Umfang erreichen können, und erwägt man ausserdem, dass bei weitem die Mehrzahl, in der Regel wohl gar die Gesammtzahl der im Brunnenwasser enthaltenen Bakterien zweifelsohne völlig unschädlicher Natur ist und dass, wenn thatsächlich eine Verunreinigung eines Wassers mit pathogenen Keimen stattgefunden hat, diese Keime im Brunnenwasser im Allgemeinen nicht nur die für ihre Vermehrung erforderlichen Verbindungen, so besonders eine der Körperwärme einigermaassen nahe kommende Temperatur und eine hinreichende Concentration des Nährmaterials nicht vorfinden werden, sondern dass dieselben vielmehr durch die Ueberwucherung der anderweiten im Wasser enthaltenen Bakterien häufig genug zu Grunde gehen werden, so erscheint der Schluss nicht unberechtigt, dass die Beurtheilung des Wassers nach den Resultaten der bakterioskopischen, sich auf die Ermittelung der Anzahl der vorhandenen entwicklungsfähigen Mikroorganismen beschränkende Untersuchung vielfach zu unzutreffenden, den chemischen Untersuchungsbefunden diametral gegenüberstehenden Urtheilen führen muss. Der Versuch, die bakterioskopische Untersuchung als maassgebendes Kriterium für die Beurtheilung des Wassers hinstellen zu wollen, entbehrt hiernach zur Zeit der hin-

reichenden Begründung und man wird daher bis auf Weiteres nach wie vor der chemischen Untersuchung die Entscheidung hierüber belassen müssen. Im Uebrigen wird diese Untersuchung ja in der Regel auch hinreichenden Aufschluss über die etwaigen Verunreinigungen und besonders auch darüber ergeben, ob animalische Zuflüsse, welche in erster Linie als der Zuführung von Infectionskeimen verdächtig betrachtet werden müssen, in das fragliche Wasser gelangt sein können. —

Es liegt nicht in meiner Absicht, den Werth der bakterioscopischen Wasseruntersuchung, welche unzweifelhaft eine höchst schätzenswerthe und für die Zukunft vielversprechende Ergänzung der chemischen Untersuchung ist, heruntersetzen zu wollen, wohl aber glaube ich auf Grund meiner Beobachtungen zur Zeit vor einer Ueberschätzung der Tragweite derselben warnen zu sollen. Erst der weiteren Ausbildung dieser Methode, deren Endziel naturgemäss der bisher in der Regel mit negativem Erfolg versuchte Nachweis pathogener Arten von Mikroorganismen im Wasser sein muss, wird es vorbehalten bleiben, dieser Untersuchungsart die ausschlaggebende Bedeutung zu sichern, denn selbstverständlich wird durch das Auffinden eines einzigen Infectionskeimes die Gesundheitsgefährlichkeit eines Wassers mit grösserer Sicherheit erwiesen, als durch den Nachweis starker Mengen chemischer Verunreinigungen, deren schädliche Natur nur ausnahmsweise festgestellt werden kann. —

Nachschrift. Unmittelbar nach Beendigung obiger Untersuchungen geht mir mit dem 1. Hefte des laufenden Jahrganges der Zeitschrift für analytische Chemie eine Arbeit v. Malapert-Neufville über „Bakteriologische Untersuchung der wichtigsten Quellen der städtischen Wasserleitung Wiesbadens sowie einer Anzahl Mineralquellen etc.“ zu. Der Schwerpunkt dieser Mittheilungen liegt mehr in der morphologischen Beschreibung der bei diesen Untersuchungen aufgefundenen Arten von Bakterien. — Unter Berücksichtigung meiner vorstehenden Arbeit erscheint es von besonderem Interesse, dass v. Malapert-Neufville unter Anderem zu dem Resultate gelangt, dass „ein Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung der Wässer und der Menge der darin vorhandenen Bakterien sich bis jetzt nicht erkennen lässt“. Ferner kommt v. Malapert-Neufville auf Grund seiner Beobachtungen zu dem Schlusse, „dass Quellen,

welche aus hinreichender Tiefe kommen, gut gefasst sind und gegen den Einfluss von Atmosphärilien, Humusbestandtheilen und Abgängen thierischer und menschlicher Herkunft ganz sicher sind, keine oder doch nur sehr wenige Bakterien enthalten und dass, wenn man eine verhältnissmässig grosse Anzahl von Bakterien in einem Wasser antrifft, dies äusseren, fremden Einflüssen zugeschrieben werden muss. — Ob und inwieweit diese Folgerungen als allgemein zutreffend angenommen werden können und besonders ob die Anwesenheit einer verhältnissmässig grösseren Anzahl von Bakterien berechtigt, hieraus die Gesundheitsgefährlichkeit eines Wassers herzuleiten, wird erst durch weitere Beobachtungen klar gelegt werden müssen. Jedenfalls werden sich in den Gegenden, in welchen man darauf angewiesen ist, den Wasserbedarf durch Entnahme aus Pumpbrunnen zu decken, so günstige Verhältnisse in bakterioskopischer Beziehung, wie sie v. Malapert-Neufville bei seinen Untersuchungen begegnet sind, höchstens ausnahmsweise vorfinden. —

Ausser dieser v. Malapert-Neufville'schen Arbeit sind, wie mir von anderer Seite mitgetheilt wird, neuerdings 2 weitere Abhandlungen über bakteriologische Wasseruntersuchung erschienen und zwar in der Eulenburg'schen Zeitschrift für gerichtliche Medicin eine Abhandlung von Dr. Roth und in der Militärärztlichen Zeitschrift eine solche von der bakteriologischen Untersuchungsstation zu Altona. Beide Arbeiten habe ich bisher nicht zur Durchsicht erhalten können, doch sollen sie in Uebereinstimmung mit meinen Beobachtungen zu dem Resultate kommen, dass eine Gleichmässigkeit zwischen dem Grade der chemischen Verunreinigung und der Menge der vorhandenen Bakterien nicht nachweisbar sei. —

Ueber den Schillerstoff der Atropa Belladonna.

Von Dr. Heinrich Paschkis,
Docent der Pharmakologie an der Universität in Wien.

Zu dem was ich in einer vorläufigen Mittheilung in diesem Archive 1885 p. 591 folg. über denselben Gegenstand gesagt habe, habe ich einstweilen nur wenig nachzutragen. Nur die Thatsache, dass mittlerweile eine das gleiche Thema behandelnde Arbeit von H. Kunz (dieses Archiv 1885 p. 721 folg.) erschienen ist, veranlasst mich, die geringen vorläufig gewonnenen Resultate zu publiciren, einerseits zur Wahrung meiner Priorität, andererseits zur Bestätigung

dessen, dass ich mich auch weiterhin mit der Erforschung des in Rede stehenden Körpers zu beschäftigen gedenke.

Die Substanz wurde in der Weise gewonnen, wie in der obgenannten ersten Publication beschrieben ist: die alkoholische Tinctur der Beeren wurde eingedampft, der Rückstand in warmem Wasser gelöst und diese wässerige Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms wurde die erhaltene Krystallmasse abgepresst, dann aus Alkohol, absolutem Alkohol und schliesslich aus Wasser umkrystallisirt. Sowohl in absolutem Alkohol, als auch in Wasser bleiben nicht unbedeutende Mengen der Substanz gelöst; dessenungeachtet kann das vielfache Umkrystallisiren, schliesslich aus heissem Wasser, nicht umgangen werden, da immer noch etwas einer harzartigen Substanz und Farbstoff anhaftet, welche definitiv nur durch Wasser beseitigt werden können.

Die auf diese Weise gewonnene und gereinigte Substanz hat den schon mitgetheilten Schmelzpunkt 198° und besteht, wie schon beschrieben, aus gelblich weissen feinen Nadeln. Zur Elementaranalyse wurde sie bei 100—110° getrocknet; es ergaben

I. 0,2469 g 0,5681 g CO^2 entsprechend
0,15493 g oder **62,75** Proc. C und 0,0971 g H^2O
entsprechend 0,01078 g oder **4,37** Proc. H,

II. 0,2516 g 0,5741 g CO^2 entsprechend
0,15657 g oder **62,23** Proc. C und 0,0980 g H^2O
entsprechend 0,01088 g oder **4,32** Proc. H,

oder	I.	II.	Mittel
C	62,75	62,23	62,49
H	4,37	4,32	4,34
O	—	—	33,17.

Diesen Zahlen entspricht die Formel $C^{10}H^8O^4$, welche C 62,5, H 4,16, O 33,34 verlangt.

Eykman (in der citirten Abhandlung) fand für Scopoletin C 61,1, H 4,18, Kunz für den Schillerstoff C 62,06, H 4,25. Diese letzteren Zahlen passen zu der oben aufgestellten Formel $C^{10}H^8O^4$, wie mir scheinen will, besser oder mindestens eben so gut als zu der von Kunz gewählten $C^{12}H^{10}O^5$.

Jedenfalls scheinen Eykman in der Scopolia japonica, ich selbst und Kunz in der Atropa Belladonna denselben Stoff unter den Händen gehabt zu haben und deshalb würde es sich empfehlen, den von Eykman gewählten Namen Scopoletin auch für den Schillerstoff

der Belladonna beizubehalten, zumal die von Kunz gewählte Bezeichnung Chrysatropasäure, wegen der nur dem nicht ganz reinen Körper zukommenden gelben Farbe, nicht ganz glücklich erscheint. Ob der Stammkörper des Scopoletins, das Scopolin, in der Tollkirsche selbst vorkommt, vermag ich einstweilen noch nicht zu sagen. Bei der von mir gewählten Darstellung ist eine Spaltung eines Glykosides wahrscheinlich nicht vorgekommen, da ich weder mit Alkalien noch mit Säuren arbeitete. Der Schillerstoff, das Scopoletin, scheint also in der Tollkirsche vorgebildet zu sein.

Ich habe versucht, Metallverbindungen dieses Körpers darzustellen, bin aber wegen Mangel an Material zu keinem Resultat gekommen. Durch Erwärmen der alkoholischen Lösung des Stoffes mit kohlensaurem Natrium und Eindampfen der tiefgelb gefärbten, stark fluorescirenden Lösung erhielt ich eine kleine Menge einer nicht krystallisirten Verbindung, wahrscheinlich des Natriumsalzes. Der Schillerstoff löst sich, wie schon bemerkt, sehr leicht in Alkalien. In Barytwasser löst er sich in der Kälte schwer, in der Wärme leichter, wobei die Flüssigkeit anfangs gelb, später röthlich wird. Entfernt man den Baryt durch Kohlensäure und verdampft das purpurrothe Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene, so bleibt ein nur in Wasser, nicht in Alkohol löslicher Rückstand, welcher alkalische Kupferlösung nicht mehr reducirt. Durch längeres Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure tritt gleichfalls eine Zersetzung ein — es fallen gelbliche Flocken zu Boden, die Flüssigkeit reducirt jedoch alkalische Kupferlösung noch immer.

Schliesslich habe ich einen pharmakologischen Versuch angestellt, dessen Resultat für die forensische Seite der Belladonnavergiftung von Bedeutung sein dürfte.

Ein etwas über ein Kilo schweres Kaninchen wurde mit trockenen Tollkirschenblättern gefüttert. Nach 10 Tagen, während welchen es ca. 225 g gefressen hatte, verendete es. Der während dieser Zeit gesammelte Harn — im Ganzen an 300 ccm — bräunlich grün, etwa wie ein Phenolharn, wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug abgedampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Diese wässerige Lösung wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und der Rückstand der Chloroformlösung abermals im Wasser aufgenommen. Da diese Lösung noch stark gefärbt war, so wurde sie mit Bleizucker gefällt und mit Schwefelwasserstoff entbleit; das

wasserhelle, farblose Filtrat gab mit Ammoniak deutliche schöne Fluorescenz.

Die Leber des verendeten Thieres wurde fein gewiegt, mit absolutem Alkohol ausgekocht, der Rückstand der alkoholischen Lösung in Wasser aufgenommen und diese wässerige Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Adampfen des Chloroforms hinterbliebene Rückstand in Wasser aufgenommen, gab, mit Ammoniak versetzt, gleichfalls aber nur sehr schwache Fluorescenz.

Der Schillerstoff der Atropa Belladonna geht also sicher in den Harn über und ist wahrscheinlich zum Theile auch in der Leber zu finden.

Bei dieser Gelegenheit will ich darauf aufmerksam machen, dass das Aesculin, mit welchem die Substanz, wie schon bemerkt, sehr viele Aehnlichkeit zeigt, in den Harn von Hunden, die grosse Quantitäten, 1 g und darüber, leicht vertragen, ausserordentlich rasch in grosser Menge übergeht, so dass damit gefütterte Hunde oft schon nach einer Stunde einen so prächtig fluorescirenden Harn lassen, dass der specielle Nachweis des Aesculins gar nicht erst nothwendig ist.

Ueber Magnesiumacetat.

Von Apotheker Dr. Kubel in Holzminden.

Bei der Herstellung grösserer Mengen von Magnesiumacetat behufs Darstellung einer basischen Verbindung desselben sind verschiedene Beobachtungen und Bestimmungen gemacht, welche die früheren Angaben über dieses Salz von Wenzel & Hauer vervollständigen mögen.

Zur Darstellung des Salzes wird eine 15procentige Essigsäure mit kohlensaurer Magnesia neutralisirt, so dass ein geringer Ueberschuss der letzteren ungelöst bleibt, die trübe Flüssigkeit dann längere Zeit erhitzt, um die Kohlensäure vollständig auszutreiben und schliesslich nach dem Absetzen filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit reagirt gewöhnlich schwach alkalisch, sie wird mit verdünnter Essigsäure neutralisirt und eingedampft, zuletzt im Dampfbade, bis auf der Oberfläche sich ein gummiartiges Häutchen zeigt. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit ist dann etwa 1,3. Oft zeigten sich in dieser concentrirten Lösung einige Zeit nach dem Erkalten

Krystalle, recht oft auch nicht, dagegen erhält man sehr rasch Krystalle, wenn etwas festes Salz auf die erkaltete syrupartige Lösung gestreut, und diese an einen mässig warmen trockenen Ort gestellt wird. Das feste Salz kann man sich leicht dadurch verschaffen, dass eine solch concentrirte Lösung stark gerührt und dann hingesetzt wird. Schon während des Rührens scheiden sich kleine Krystalle ab und bald erstarrt der Inhalt der Schale zu einem Kuchen, der durch Pressen zwischen Filtrirpapier von anhängender Lauge befreit werden kann. Diese kleinen Krystalle oder auch Stückchen des zerbröckelten Kuchens werden auf die concentrirte Lösung gestreut, und diese dann hingestellt.

Es ist mir so mit Leichtigkeit gelungen, grössere Mengen des krystallisirten Salzes zu erhalten, meist in sehr schön ausgebildeten, oft mehrere Centimeter langen Krystallen. Dieselben bilden Säulen mit abgestumpften Enden, dem monoklinen Systeme angehörend.

Zu den nachstehenden Versuchen und Bestimmungen benutzte ich Krystalle, welche durch Umkrystallisiren von den geringen Spuren fremder Beimengungen befreit waren. Das Salz schmilzt im Glasröhrchen erhitzt bei etwa 80° C. ohne wesentlichen Gewichtsverlust zu einer dicken farblosen Flüssigkeit, die glasartig erstarrt, an der Luft leicht zerfliesst und erst nach längerer Zeit wieder krystallinisch wird. Bei höherer Temperatur bläht sich die Masse auf, verliert Wasser und Essigsäure, zuletzt entweicht Aceton, und es bleibt eine mehr oder weniger grau gefärbte Magnesia zurück.

Die Krystalle halten sich in gewöhnlicher Zimmerluft ziemlich unverändert, in feuchter Luft werden sie feucht und zerfliessen schliesslich, zerrieben verloren sie über Schwefelsäure im Exsiccator nach mehreren Tagen 4,6 Proc. Wasser, welches sie nach längerem Stehen an der Luft vollständig wieder aufnahmen, im Wasserbade erhitzt, bis keine wesentliche Gewichtsabnahme mehr stattfand, gaben sie bis 19,5 Procent Wasser ab. Auch durch Erhitzen im Trockenschränkchen lässt sich der Wassergehalt nicht genau bestimmen; bei 100° C. geht nur ein geringer Theil des Wassers fort, bei 105° C. verlor das Salz 30,2 Procent an Gewicht, hauptsächlich Wasser, jedoch war ein gleichzeitiger Verlust an Essigsäure durch den Geruch wahrnehmbar.

Der Gehalt des Salzes an Magnesium wurde durch Fällen mit phosphorsaurem Natron, der Gehalt an Essigsäure durch Destillation mit Schwefelsäure und Titriren des Destillates bestimmt.

Es wurden gefunden, Magnesium 11,23 Procent, Essigsäure 55,62 Procent, das Salz, nach der Formel $Mg(C^2H^3O^2)^2 + 4H^2O$ zusammengesetzt, verlangt 11,21 Magnesium und 56,07 Essigsäure. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser ist sehr gross, genau zu bestimmen war sie nicht. Aus einer 50procentigen Lösung setzten sich Krystalle nicht ab; wurden 3 Theile des Salzes in 1 Theile heissem Wasser gelöst, so krystallisirte ein Theil des Salzes beim Erkalten der Lösung aus. Auch in Alkohol löst sich das Salz leicht. Ein Theil desselben in 2 Theilen Alkohol gelöst, hinterliess beim Stehen eine klebrige Masse, aus welcher sich nach einiger Zeit das Salz in warzenförmigen Krystallkrusten abschied.

Da man bei der Verwendung des Magnesiumacetats meist von der leicht herzustellenden Lösung ausgehen wird, so habe ich eine Tabelle entworfen, welche den Gehalt der Lösung an krystallisirtem Salze neben dem entsprechenden specifischen Gewichte angiebt.

Die specifischen Gewichte der 5, 10, 15, 20, 30 und 50procentigen Lösungen wurden mit Hülfe einer Westphal'schen Waage bestimmt, nachdem die Lösungen aus möglichst reinem und trocknem Salze hergestellt waren. Die anderen specifischen Gewichte sind berechnet. Das feste Salz hat ein specifisches Gewicht von 1,4487, bestimmt durch Hineinwerfen einzelner Krystalle in Chloroform und Zufügen von Aether, bis die Krystalle in der Flüssigkeit schwammen, das specifische Gewicht derselben ergab dann das des Salzes.

Tabelle über das specifische Gewicht einer 1 bis 50procentigen Lösung von krystallisirtem Magnesiumacetat $Mg(C^2H^3O^2)^2 + 4H^2O$ bei 15° C.

Procentgehalt	Specif. Gewicht	Procentgehalt	Specif. Gewicht
1	1,0038	12	1,0453
2	1,0076	13	1,0490
3	1,0113	14	1,0528
4	1,0151	15	1,0566
5	1,0188	16	1,0605
6	1,0226	17	1,0644
7	1,0264	18	1,0684
8	1,0302	19	1,0723
9	1,0339	20	1,0762
10	1,0377	21	1,0800
11	1,0415	22	1,0839

bei 15° C.

Procentgehalt	Specif. Gewicht	Procentgehalt	Specif. Gewicht
23	1,0877	37	1,1429
24	1,0915	38	1,1472
25	1,0953	39	1,1515
26	1,0992	40	1,1559
27	1,1030	41	1,1603
28	1,1068	42	1,1647
29	1,1107	43	1,1692
30	1,1145	44	1,1737
31	1,1184	45	1,1782
32	1,1224	46	1,1828
33	1,1263	47	1,1874
34	1,1305	48	1,1921
35	1,1346	49	1,1968
36	1,1387	50	1,2015

Ueber den Nachweis des Broms in den bromwasserstoffsauren Salzen einiger Alkaloïde, sowie über eine Farbenreaction des Chinins und Chinidins.

Von Dr. A. Weller in Frankfurt a/M., Chininfabrik von C. Zimmer.

Die alte Regel auf anorganische Körper erst nach Entfernung etwa vorhandener organischer Stoffe zu prüfen, wird bei der qualitativen Untersuchung der Alkaloïdsalze häufig, und öfters mit Recht, ausser Acht gelassen. Zu den Fällen, in denen dies jedoch nicht gestattet ist, gehört der Nachweis des Broms in den Hydrobromiden der Chinaalkaloïde. Da ich keine Litteraturangaben über diesen Gegenstand auffinden konnte, so dürfte die Mittheilung nachstehender Beobachtungen nicht ungerechtfertigt erscheinen.[1]

Bei Gegenwart von Chinaalkaloïden tritt nämlich die für Brom charakteristischste Reaction mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff nicht ein, letzterer bleibt vielmehr völlig ungefärbt. Es rührt dies daher, dass das freiwerdende Brom sich mit den Alkaloïden sofort

---

1) Veranlasst wurde ich zu obigen Versuchen durch die Reclamation eines Kunden, welcher ein völlig reines Präparat von Chininum bromatum zurückweisen wollte, weil dasselbe angeblich keine Spur Brom enthielte.

zu bromirten, den Schwefelkohlenstoff nicht färbenden Produkten verbindet und sich so dem directen Nachweis durch Braunfärbung des Schwefelkohlenstoffs entzieht. Die vier wichtigsten Chinaalkaloïde, Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin, verhalten sich in dieser Beziehung völlig gleich, ebenso ist es einerlei, ob man concentrirte, verdünnte, neutrale oder mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure schwach angesäuerte Lösungen verwendet. Der Nachweis des Broms gelingt dagegen sehr leicht und vollkommen sicher, wenn man die betreffenden Alkaloïde durch Ausfällen mittelst Natronhydrats aus ihren Lösungen entfernt und die Reaction mit dem schwach angesäuerten Filtrate anstellt.[1]

Ich habe bei Gelegenheit dieser Versuche verschiedene andere bromwasserstoffsaure Alkaloïdsalze, die mir gerade zur Verfügung standen, untersucht und bei einem Theile derselben ein ganz ähnliches Verhalten gefunden. So tritt z. B. die Reaction mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff nicht ein in den Lösungen des bromwasserstoffsauren Morphins, Codeïns, Strychnins und Brucins, einerlei, ob dieselben concentrirt oder verdünnt, neutral oder sauer sind. Auch hier lässt sich das Brom leicht nachweisen, wenn man vorher die Alkaloïde aus den Lösungen durch geeignete Mittel entfernt. Dazu genügt bei Strychnin und Brucin, wie bei den Chinaalkaloïden, Ausfällen mit Natronhydrat, während Morphin mittelst kohlensauren Natrons, Codeïn ebenso und ausserdem noch durch Ausschütteln mit Aether entfernt werden muss. Ebenso lässt sich das Brom in dem bromwasserstoffsauren Chinolin erst nach Entfernung des Chinolins durch Ausschütteln

---

1) Der Nachweis des Jods in den jodwasserstoffsauren Salzen der Chinaalkaloïde mittelst Chlorwassers und Schwefelkohlenstoffs gelingt in Folge der geringeren Reactionsfähigkeit des Jods leicht, nur ist zu beachten, dass die Lösungen verdünnt und ziemlich stark mit Salzsäure angesäuert sein müssen, wenn die violette Färbung deutlich auftreten soll. In concentrirten und besonders in nur schwach sauren oder neutralen Lösungen werden durch Zusatz von Chlorwasser starke Niederschläge von braunen Superjodiden hervorgerufen, welche zu Täuschungen Veranlassung geben können, da sie sich zum Theil in Schwefelkohlenstoff mit violettbrauner bis braunrother Farbe lösen. Der auch in verdünnter, saurer Lösung öfters entstehende, beim Umschütteln verschwindende, schwache, braune Niederschlag stört dagegen die Reaction nicht.

der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether und Ansäuern der letzteren nachweisen.

Anders verhalten sich das bromwasserstoffsaure Caffeïn, Cocaïn, Atropin, Coniin und Pyridin, in welchen Salzen die Auffindung des Broms sehr leicht direct gelingt; nur erscheint es zweckmässig, verdünnte und angesäuerte Lösungen zu verwenden, da andernfalls durch die Einwirkung des Chlors resp. Broms Trübungen oder Niederschläge, meist von gelber Farbe, entstehen können, welche die Deutlichkeit der Reaction beeinträchtigen.

Auch bei den erstgenannten Alkaloïden werden durch die Einwirkung des Chlors oder Broms öfters secundäre Erscheinungen hervorgerufen, so wird die neutrale Lösung von Codeïnhydrobromid durch Zusatz von Chlorwasser rosaroth gefärbt, ebenso werden bekanntlich die Brucinlösungen durch Chlor und Brom roth gefärbt, während in den Strychninlösungen durch Chlor eine weisse Trübung oder Fällung entsteht.

Bei dem Zusatz von Chlorwasser zu den bromwasserstoffsauren Salzen des Chinins und Chinidins geschieht es fast stets, dass die Lösungen eine mehr oder weniger lebhaft rothe Färbung annehmen und möchte ich hier auf diese Farbenreaction der genannten beiden Alkaloïde besonders aufmerksam machen. Diese Rothfärbung gehört zu derselben Classe von Reactionen, wie die bekannte Thalleiochin- und die Vogel'sche Reaction und ist schon öfters beobachtet worden, wie die älteren Angaben von Pelletier,[1] André[2] u. A. beweisen, die constatirten, dass Chlorgas über festes oder durch in Wasser suspendirtes Chinin geleitet dieses roth färbe. Neuerdings haben Bloxam, sowie Eiloart[3] auf die rosa Färbung, welche durch Kochen mit Bromwasser, resp. mit Bromwasser und Kalk in Chininlösungen entsteht, aufmerksam gemacht, jedoch ist meines Wissens an keinem Orte ausdrücklich auf diese Reaction hingewiesen worden, besonders mit Rücksicht auf die, wie es scheint, vielfach angenommene, aber nur in beschränktem Maasse richtige Ansicht, dass Chlorwasser an sich die Chinin- und Chinidinsalze nicht färbe.

---

1) Lieb. Ann. 29, 54.
2) Ann. chim. phys. LXXI. 195. — Lieb. Ann. 32, 273.
3) Chem. News 50, 102.

Da das Brom leichter und sicherer wirkt, als das Chlor, so will ich zunächst das Verhalten der beiden Alkaloïde gegen Bromwasser näher beschreiben. Fügt man zu einer neutralen, recht concentrirten Lösung des chlorwasserstoffsauren Chinins oder Chinidins, die zweckmässig noch etwas ungelöstes Salz enthalten kann, einige Tropfen Bromwasser, so entsteht zunächst ein gelber, rasch wieder verschwindender Niederschlag, nach kurzer Zeit tritt dann eine rosarothe Färbung der Flüssigkeit ein, die allmählich intensiver und schliesslich prachtvoll kirschroth wird. Die Färbung ist nicht beständig und verschwindet nach einiger Zeit, jedoch lässt sich in der missfarbigen Flüssigkeit durch etwas Bromwasser die rothe Farbe leicht wieder hervorrufen. Die Reaction gelingt noch leichter, wenn man die Lösungen vor dem Zusatze des Broms etwas erwärmt, die Färbung tritt alsdann beim Eintropfen des Bromwassers momentan auf. Auch in verdünnten Lösungen entsteht die Färbung, jedoch viel schwieriger, langsamer und weniger intensiv, aber ebenfalls nach dem Erwärmen bedeutend leichter, als in der Kälte.

Ich will gleich bemerken, dass die Reaction nicht zu den empfindlichsten gehört und dass es nicht meine Absicht sein kann, sie an Stelle der viel feineren Thalleiochin- oder Vogel'schen Reaction zu empfehlen. Die rothe Färbung erscheint nicht, resp. wird zerstört bei Gegenwart von Säuren, ebenso tritt sie nicht ein, wenn man einen grossen Ueberschuss von Bromwasser zu der Alkaloïdlösung hinzufügt, in diesem Falle bildet sich in concentrirten, wie in verdünnten, neutralen oder saueren Lösungen ein starker, goldgelber Niederschlag, der jedenfalls aus mehrfach bromirten Substitutionsproducten besteht.

Genau dieselben Erscheinungen, nur vielleicht etwas weniger leicht, nimmt man wahr, wenn man die freien Alkaloïde, Chinin oder Chinidin, in Wasser suspendirt und Bromwasser hinzufügt, oder wenn man die schwefelsauren Salze verwendet; auch mit diesen gelingt die Reaction um Vieles leichter, wenn man die Lösungen vor dem Zusatze des Bromwassers etwas erwärmt.

Bei den käuflichen Salzen von Cinchonin und Cinchonidin erscheint die rothe Färbung nach Zusatz von Bromwasser ebenfalls fast stets mehr oder weniger intensiv, während es mir nicht gelungen ist, mit chemisch reinen Salzen dieser Alkaloïde die Reaction hervorzurufen. In diesen bewirkte Bromwasser nur einen Anfangs

verschwindenden, bei Ueberschuss von Bromwasser bestehen bleibenden, gelben Niederschlag.

Chlorwasser giebt die oben beschriebene Reaction mit Chinin- oder Chinidinsalzen unter denselben Bedingungen gleichfalls, jedoch tritt die rothe Färbung etwas schwieriger und weniger lebhaft ein, ferner erzeugt Chlorwasser selbst in grossem Ueberschuss keinen Niederschlag, sondern lässt die Flüssigkeit völlig klar. Starke Mineralsäuren verhindern die Reaction, während der Zusatz von Essigsäure oder Weinsäure die rothe Färbung nur wenig alterirt. Ueberschuss von Chlor entfärbt die rothen Lösungen, man muss deshalb mit dem Zusatz des Chlorwassers vorsichtig sein; nach einiger Zeit tritt übrigens die rothe Färbung oft wieder ein. Verdünnte Lösungen der chlorwasserstoffsauren Salze, sowie die schwefelsauren Salze geben die Reaction, besonders in der Kälte, nur sehr schwach.

Mit Cinchonin- und Cinchonidinsalzen konnte ich keine Reaction erhalten.

Eigenthümlich verhalten sich die durch Chlorwasser rothgefärbten Lösungen von Chinin und Chinidin gegen Ammoniak. War die rothe Färbung durch ganz wenig — 2 bis 3 Tropfen — Chlorwasser hervorgerufen, so erzeugt Ammoniak in dieser Flüssigkeit einen hellrosarothen Niederschlag, der ziemlich lange seine Farbe behält und in der Wärme zu einem intensiver roth gefärbten Harze zusammenschmilzt. Hatte man dagegen die Färbung durch Zusatz von mehr Chlorwasser bewirkt, so entsteht durch Ammoniak zwar Anfangs ebenfalls der rosarothe Niederschlag, sehr bald aber färbt sich derselbe, und besonders die Flüssigkeit, in der der Niederschlag suspendirt ist, lebhaft grün, d. h. es tritt die Thalleiochinreaction ein. Je nachdem mehr oder weniger Chlorwasser genommen war, vollzieht sich dieser Farbenwechsel mehr oder weniger rasch, und bei Anwendung von sehr viel Chlorwasser, wobei jedoch die rothe Färbung bedeutend langsamer entsteht, ist der durch Ammoniak sich bildende rosarothe Niederschlag kaum oder gar nicht mehr wahrzunehmen, so rasch verwandelt er sich in den grünen Thalleiochin-Niederschlag. In den durch Bromwasser roth gefärbten Lösungen von Chinin und Chinidin bringt Ammoniak zwar gleichfalls zunächst eine rosarothe Fällung hervor, der Niederschlag nimmt aber, selbst wenn man nur 1 bis 2 Tropfen Bromwasser zur Rothfärbung der Flüssigkeit verwendet hatte, äusserst rasch die grüne Farbe an, was

ja auch mit dem mehrfach beobachteten Verhalten übereinstimmt, dass die Thalleiochinreaction durch Brom leichter hervorgerufen werden kann, als durch Chlor.

Die Pharm. Germ. II schreibt bei der Prüfung des Chinin. hydrochloric. bekanntlich vor, dass das Präparat mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Chlorwasser fünf Minuten lang geschüttelt keine gelbe Färbung zeigen solle, während in den Mittheilungen der Pharmakopöe-Commission des Deutschen Apotheker-Vereins[1]) gesagt wird, dass selbst reinstes Chininhydrochlorat mit starkem Chlorwasser sich gelb färbe. Ich muss dagegen besonders darauf aufmerksam machen, dass, wenn man nach obiger Vorschrift verfährt, die rothe Färbung sehr leicht eintritt, da die Bedingungen, unter denen dieselbe hervorgerufen wird, vollständig erfüllt sind.

Arbeiten der Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins.

Folgende neuen Arzneimittel gelangten zur Untersuchung, deren Ergebnisse in nachstehende Fassungen gebracht wurden.

Ammonium sulfo-ichthyolicum.

Ichthyolsulfosaures Ammonium.

Rothbraune, klare, syrupdicke Flüssigkeit von brenzlich-bituminösem Geruch und Geschmack, beim Erhitzen unter starkem Aufblähen zu Kohle verbrennend, bei fortgesetztem Glühen ohne Rückstand flüchtig. Wasser löst sie zur klaren, rothbraunen Flüssigkeit von schwach saurer Reaction, desgleichen eine Mischung gleicher Volumen Weingeist und Aether; reiner Weingeist oder Aether lösen sie jedoch nur theilweise, Petrolbenzin nimmt nur wenig davon auf. Die wässerige Lösung scheidet bei Zusatz von Salzsäure eine dunkle Harzmasse aus, die nach dem Absetzen getrennt, sich in Aether sowie in Wasser auflöst, aus letzterer Lösung sich jedoch durch Salzsäure oder Chlornatrium wieder ausscheidet. Mit Kalilauge versetzt, entwickelt das Präparat den Geruch nach Ammoniak; diese Mischung liefert, eingetrocknet und verbrannt, eine hepatische Kohle, die mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt.

---

1) Arch. d. Pharm. 1885. (3.) Bd. XXIII, p. 141.

Das ichthyolsaure Ammonium verliert beim Eintrocknen im Wasserbade höchstens die Hälfte seines Gewichtes.

Arbutinum.

Arbutin.

Feine, weisse, glänzende Krystallnadeln ohne Geruch, von allmählig hervortretendem, jedoch nachhaltigem bitteren Geschmack', bei 167 bis 168° schmelzend, in höherer Hitze ohne Rückstand verbrennend. 8 Theile kaltes, 1 Theil siedendes Wasser, 16 Theile Weingeist lösen sie zu neutralen Flüssigkeiten, in Aether sind sie kaum löslich. Beim Erhitzen mit 8 Theilen Braunstein, 2 Theilen Schwefelsäure und 1 Theile Wasser giebt 1 Theil Arbutin den durchdringenden Geruch nach Chinon ab. Die wässerige Lösung wird durch eine geringe Menge Eisenchloridlösung blau, bei grösserem Zusatze grün. Weder Alkalien, noch Säuren rufen Fällungen in ihr hervor. Erst nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure vermag sie ammoniakalische Silbernitratlösung zu schwärzen und aus alkalischer Kupferlösung beim Erhitzen rothes Kupferoxydul auszuscheiden. In Schwefelsäure löst sich das Arbutin farblos, nach kurzer Zeit sich röthend; eine Spur Salpetersäure färbt diese Lösung gelbbraun.

Die wässerige Lösung (1=20) werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert.

Natrium sulfo-ichthyolicum.
Ichthyolum.

Ichthyolsulfosaures Natrium. Ichthyol.

Braunschwarze, theerartige Masse von bituminösem Geruch, beim Erhitzen unter Aufblähen zu alkalisch reagirender, hepatischer Kohle verbrennend, welche die Flamme intensiv gelb färbt und bei fortgesetztem Glühen eine Asche hinterlässt, deren wässerige Lösung, mit Salpetersäure übersättigt, durch Baryumnitrat sofort stark gebläuet wird. Wasser löst das Präparat zu einer etwas trüben, dunkelbraunen, grünschillernden, fast neutralen Flüssigkeit auf; eine Mischung aus gleichen Theilen Weingeist und Aether löst es mit tiefbrauner Farbe klar auf, ebenso Benzol; aber reiner Weingeist oder Aether lösen es nur theilweise, Petrolbenzin kaum auf. Die wässerige Lösung scheidet beim Uebersättigen mit Salzsäure eine dunkle Harzmasse aus, die nach dem Absetzen getrennt, sich in

Aether, sowie in Wasser auflöst, aus letzterer Lösung jedoch durch Salzsäure oder Chlornatrium sich wieder ausscheidet. Beim Erwärmen mit Natronlauge entwickelt die wässerige Lösung kein Ammoniak.

Pelletierinum tannicum.

Pelletierintannat. (Punicintannat.)

Gelbliches, amorphes Pulver ohne Geruch, von zusammenziehendem Geschmack und schwach saurer Reaction, in etwa 700 Theilen Wasser, 80 Theilen Weingeist, leicht in verdünnten Säuren beim Erwärmen löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauschwarz gefällt; schüttelt man die salzsaure Lösung mit überschüssiger Natronlauge und Aether, so hinterlässt der abgetrennte Aether beim freiwilligen Verdunsten schwach gelbliche, ölartige Tropfen von eigenthümlichem Geruche und stark alkalischer Reaction, welche beim Annähern von Salzsäure Nebel bilden.

Pyridinum.

Pyridin.

Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von brenzlichem Geruch brennendem Geschmack und in wässeriger Lösung von vorübergehender alkalischer Reaction, bei 116 bis 118° siedend, mit Wasser, Weingeist, Aether, Benzin, fetten Oelen klar mischbar. Specifisches Gewicht 0,980. Das Pyridin ruft in den Lösungen der meisten Metalle Niederschläge hervor, nicht aber in Bleiacetat- und Magnesiumsulfatlösung. Kupfersulfatlösung wird durch überschüssiges Pyridin tiefblau gefärbt. Die salzsaure Lösung des Pyridins giebt mit Jodlösung einen braunen, mit Bromwasser einen orangegelben, mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag.

Das Pyridin darf sich am Lichte nicht verändern. Die wässerige Lösung (1 = 10) röthe sich nicht durch Phenolphtaleïn; 5 ccm derselben, mit 2 Tropfen der volumetrischen Kaliumpermanganatlösung versetzt, müssen die rothe Färbung mindestens eine Stunde bewahren.

0,79 g (0,8 ccm) Pyridin sättigen sich mit 10 ccm Normalsalzsäure, unter Anwendung von Cochenilletinctur.

Thallinum sulfuricum.

Thallinsulfat.

Gelblichweisses, krystallinisches Pulver von cumarinähnlichem Geruch und säuerlich-salzigem, zugleich bitterlich-gewürzigem Geschmack,

beim Erhitzen schmelzend und beim Verbrennen eine zwar schwierig, aber vollständig verbrennliche Kohle hinterlassend, in 7 Theilen kaltem, $^1/_2$ Theile siedendem Wasser, schwieriger in Weingeist, kaum in Aether löslich. Die wässerige Lösung reagirt sauer, bräunt sich allmählig am Lichte und wird durch Jodlösung braun, durch Gerbsäure weiss gefällt; Baryumnitrat erzeugt einen weissen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag; Aetzalkalien veranlassen einen weissen Niederschlag, der beim Schütteln mit Aether verschwindet. Die verdünnte wässerige Lösung (1 = 100) wird durch Eisenchlorid tiefgrün gefärbt, nach einigen Stunden in tiefroth übergehend; rauchende Salpetersäure färbt die verdünnte wässerige Lösung röthlich. Schwefelsäure löst das Thallinsulfat farblos auf und wird durch Zusatz von etwas Salpetersäure tiefroth, bald darauf gelbroth gefärbt.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Thallinum tartaricum.

Thallintartrat.

Gelblichweisses, krystallinisches Pulver vom Geruch und Geschmack des Thallinsulfats, in 10 Theilen Wasser, schwieriger in Weingeist, kaum in Aether löslich, beim Erhitzen schmelzend und zu Kohle verbrennend. Die wässerige Lösung zeigt die Reactionen des Thallinsulfats, bleibt jedoch bei Zusatz von Baryumnitrat unverändert und scheidet auf Zusatz von Kaliumacetat einen krystallinischen, mit Kalkwasser einen flockigen Niederschlag ab.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Urethanum.

Urethan.

Farblose, säulenförmige Krystalle ohne Geruch, von eigenthümlichem, kühlendem Geschmack, bei 48 bis 50° schmelzend, gegen 170° siedend und unzersetzt sublimirend, entzündet mit wenig leuchtender Flamme ohne Rückstand verbrennend, in Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform leicht und klar löslich, von neutraler Reaction. In Schwefelsäure lösen sie sich ohne Färbung auf, beim Erhitzen unter lebhaftem Aufschäumen ein farb- und geruchloses Gas abgebend. Mit Kalilauge erwärmt, entwickeln sie Ammoniak.

Die wässerige Lösung (1 = 10) trübe sich nicht auf Zusatz von Silbernitrat; 2 Volumen derselben, mit 1 Volum Schwefelsäure gemischt und mit 2 Volumen Ferrosulfatlösung überschichtet, dürfen keine braune Zwischenzone bilden.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Eine neue Darstellungsmethode des Stickoxydes veröffentlicht H. Kämmerer. Als Apparat dient eine zweihalsige Woulff'sche Flasche, auf deren einen Hals ein Tropftrichter aufgesetzt ist, während der andere Hals ein Gasableitungsrohr trägt. Die Woulff'sche Flasche füllt man zunächst locker mit Streifen dünnen Kupferbleches und dann zu einem Drittel mit in der Kälte gesättigter Natriumnitratlösung. Je nachdem man eine stärkere oder schwächere Gasentwickelung wünscht, lässt man aus dem Tropftrichter concentrirte Schwefelsäure mehr oder minder rasch eintropfen. Selbstverständlich ist das Gas anfänglich roth gefärbt (NO^2), doch verschwindet die rothe Färbung den Dimensionen des Apparates entsprechend bald, und man erhält dann einen Strom farblosen Stickoxydes, ohne erwärmen zu müssen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3064.*)

Das Cyanhydrin der Lävulose erhielt H. Kiliani, indem er Lävulose direkt mit der berechneten Menge einer mässig concentrirten Blausäure in einem luftdicht verschlossenen Kolben zusammenbrachte, durchschüttelte und dann bei Zimmertemperatur ruhig stehen liess. Nach ca. 24 Stunden zeigen sich die ersten Krystalle, die allmählich den ganzen Kolbeninhalt durchsetzen und einen Krystallkuchen bilden, der sich etwa am 3. oder 4. Tage von den Gefässwänden loszulösen beginnt. Man durchschüttelt dann tüchtig die Masse mit dem 4—5fachen Volumen absoluten Alkohols, wobei die Krystalle der neuen Verbindung ungelöst zurückbleiben von der Formel $C^6H^{12}O^6HCN$. Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol und in Aether dagegen unlöslich. Verdunstet man die wässerige Lösung möglichst rasch im Vacuum über Schwefelsäure, so scheidet sich das Cyanhydrin in kleinen, farblosen Nadeln oder Prismen aus. (*Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3066.*)

Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffs. — Ueber die Zusammensetzung dieses interessanten Farbstoffes ist man noch nicht im Klaren, da es nicht gelungen ist, aus demselben krystallisirte oder auch nur mit einiger Sicherheit rein darstellbare Derivate zu gewinnen. W. Will und H. Leymann haben nun in der Einwirkung von Brom auf die Lösung des Farbstoffs ein Verfahren gefunden, leicht und in guter Ausbeute Derivate herzustellen, welche noch in näherer Beziehung zu dem Ausgangsproducte stehen. Carminroth wurde in 50procentiger Essigsäure gelöst und mit überschüssigem Brom gekocht bis zur Verjagung der Bromdämpfe. Beim Abkühlen schieden sich gelb gefärbte Krystalle einer Bromverbindung aus, während eine zweite aus dem Filtrat durch Wasser ausgefällt wurde.

α-Bromcarmin. Die krystallisirte Bromverbindung bildet nach dem Umkrystallisiren mit etwas Thierkohle aus Alkohol oder Eisessig farblose Nadeln von der Formel $C^{10}H^4Br^4O^3$. Beim Versuche, Salze zu bilden, wird diese Substanz sehr leicht zersetzt. Mit Kalilauge gekocht, wird auf Zusatz von Salzsäure ein krystallinischer Körper der Zusammensetzung $C^{10}H^6Br^2O^5$ ausgeschieden, welcher aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden kann. Dieses α-Oxybromcarmin scheint demnach entstanden durch Austausch von 2 Atomen Brom gegen 2 Hydroxyl-Gruppen (HO). Es lässt sich leicht in verschiedene Derivate überführen z. B. methyliren.

β-Bromcarmin. Die oben erwähnte, durch Ausfällung mit Wasser erhaltene Verbindung liess sich durch Umkrystallisiren nicht rein erhalten, sie schied aber beim Kochen mit Kalilauge das Kalisalz einer Säure als rothes Pulver ab, woraus durch Zersetzung mit Salzsäure und Umkrystallisiren die reine Säure in glänzenden Nadeln von der Formel $C^{11}H^5Br^3O^4$ dargestellt wurde.

Das Kaliumsalz hat die Zusammensetzung $C^{11}H^{8}Br^{3}O^{4}K^{2}$. Hat das Carminroth in der That, wie Hlasiwetz und Grabowski annehmen, die Formel $C^{11}H^{12}O^{7}$, also 11 Kohlenstoffatome im Molekül, so ist dieses β-Oxybromcarmin ein Derivat, welches noch dieselbe Kohlenstoffanzahl wie der Farbstoff besitzt, und muss die Erforschung seiner Constitution auch Licht über die des Cochenillefarbstoffes verbreiten. (*Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3180.*)

Oxydation des Copaivabalsamöls. — Durch fractionirte Destillation lässt sich das Copaivabalsamöl in 2 innerhalb einiger Grade constant übergehende Fractionen zerlegen, deren eine vollkommen farblos ist, bei 252—254° siedet und bei 24° ein specifisches Gewicht von 0,8978 besitzt. Dieses links polarisirende Terpen unterwarf S. Levy der Oxydation mittelst chromsauren Kaliums und Schwefelsäure, wobei sich ein harziges Produkt ausschied, welches nach dem Auswaschen mit heissem Wasser ein hellgrün gefärbtes Pulver, das Chromsalz einer starken, noch nicht näher untersuchten Säure darstellte. Aus der Mutterlauge liess sich durch Aether leicht ein dicker, stark nach Essigsäure riechender Syrup ausziehen, aus welchem sich nach völliger Entfernung der Essigsäure bei längerem Verweilen im Eisschranke feine Krystalle einer Säure der Formel $C^{6}H^{10}O^{4}$ ausscheiden.

In einer zweiten Mittheilung berichtet S. Levy in Gemeinschaft mit P. Engländer über diese Säure, welche die Dimethylbernsteinsäure ist. Aus Wasser umkrystallisirt bildet die Dimethylbernsteinsäure $C^{6}H^{10}O^{4}$ wasserhelle, glänzende, kurzprismatische Krystalle, die bei 139—140° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur sich zersetzen. Wird die gut getrocknete Säure in einer kleinen Destillirkugel vorsichtig erhitzt, so schmilzt sie als bald, die kälteren Theile des Gefässes beschlagen sich mit Wassertröpfchen, nach deren Entfernung zwischen 217—219° ein völlig farbloses Oel übergeht, welches im Exsiccator zu einer farblosen, bei 29° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Letztere ist das Anhydrid $C^{6}H^{8}O^{3}$ der Dimethylbernsteinsäure. In Berührung mit Wasser wird die Säure glatt regenerirt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3206 und 3209.*)

Triphenylessigsäure. — K. Elbs und G. Tölle fanden als bequeme Darstellungsweise der Triphenylessigsäure die Einwirkung von Benzol auf Trichloressigsäure in Gegenwart von Chloraluminium. Die Triphenylessigsäure $C(C^{6}H^{5})^{3}COOH$ krystallisirt aus einer heissen, alkoholischen Lösung in gut ausgebildeten Prismen, die bei 264° schmelzen. Sie ist eine so schwache Säure, dass nach dem gewöhnlichen Verfahren ihre neutralen Salze gar nicht gewonnen werden können. (*Journ. prakt. Chem. 32, 622.*)

Dimethylnaphtochinolin erhielt J. Hartings-Beed durch Behandeln von Aceton, Paraldehyd und β-Naphtylamin mit Salzsäure. Diese Base hat die Zusammensetzung $C^{15}H^{13}N$ und ist ein weisser, krystallinischer, in Alkohol und Aether leicht löslicher Körper, welcher bei 126—127° schmilzt und sich über 360° destilliren lässt.

Das Pikrat derselben $C^{15}H^{13}N \,.\, C^{6}H^{2}(NO^{2})^{3}OH$ krystallisirt in kleinen gelben Nadeln, das Dichromat in kleinen rothgelben Nadeln. (*Journ. prakt. Chemie 32, 630.*)

Ueber die Zersetzung des Chlorwassers im Sonnenlichte. — Aus den betreffenden Untersuchungen Alfred Popper's ergiebt sich, dass dieselbe selbst unter verschiedenen Umständen annähernd erfolgt nach der Gleichung: $5Cl^{2} + 5H^{2}O = HClO^{3} + 9HCl + O^{2}$. (*Liebigs Ann. Chem. 231, 137.*)

Ueber Eisenverbindungen als Bromüberträger berichtet A. Scheufelen. Als Bromüberträger auf organische Verbindungen wurde bis vor Kurzem nur Jod angewandt, erst in neuerer Zeit wurde mit Aluminiumbromid die Bromirung des Benzols und seiner Homologen und mittelst amorphen Phosphors die von Fettsäuren ausgeführt. Aus den sehr umfangreichen Untersuchungen Scheufelens ergiebt sich nunmehr, dass Eisenbromid, Eisenbromür und Eisenchlorid als die besten Bromüberträger bezeichnet werden

müssen, wobei noch der Umstand besonders werthvoll ist, dass diese Bromüberträger sich ohne jede Schwierigkeit aus den gebildeten organischen Bromprodukten entfernen lassen. (*Liebigs Ann. Chem. 231, 152.*)

Beiträge zur Kenntniss der Alkaloide des Aconitum Napellus. — A. Jürgens gelangt infolge seiner Untersuchungen auf diesem viel ventilirten, aber noch lange nicht genügend geklärten Gebiete zur Aufstellung folgender Thesen: 1) Von Aconitpräparaten sollte in der Therapie allein das reine krystallisirte Aconitin angewandt werden; 2) das Vorkommen des Picraconitins, Napellins und Aconellins in den Wurzelknollen von Aconit. Napellus, sowie das Vorkommen des Aconitins in den Knollen von Acon. ferox ist als nicht erwiesen anzusehen, und 3) der gerichtlich-chemische Nachweis des Atropins lässt sich mit Sicherheit nur mit Hülfe physiologischer Experimente führen.

Aus der Elementaranalyse des reinen Aconitins ergiebt sich die Formel $C^{33}H^{47}NO^{12}$. Aus ätherischer Lösung krystallisirt es beim Verdunsten des Aethers in säulenförmigen, wasserfreien Krystallen. Farbenreaktionen mit Phosphorsäure, Schwefelsäure und Zucker, mit Phosphor-Molybdänsäure und Ammoniak, wie sie von verschiedenen Autoren angegeben worden sind, kommen dem reinen Aconitin **nicht** zu. (*Dorpater Inaugural-Dissertation 1885.*)

Zur Kritik verschiedener für die Massanalyse vorgeschlagener Indicatoren. — G. Lunge betont zunächst die befremdliche Thatsache, dass an vielen chemischen Instituten noch immer Lackmustinktur verwandt werde, da durch das bei derselben häufig unvermeidliche Kochen während der Titrirung durch Aufnahme von Alkali aus dem Glase nicht selten ganz erhebliche Ungenauigkeiten hervorgerufen werden. Was das von B. Fischer und O. Philipp (dies. Archiv 23, 434) empfohlene Dimethylamidoazobenzol anbelangt, welches angeblich besser geeignet sei, als das von Lunge vorgeschlagene Methylorange (Dimethylamidoazobenzolsulfosäure), so konnte L. die Angaben nicht bestätigt finden. Dieser neue Indicator giebt bei gleicher Concentration ganz ähnliche Nüancen und Farbenübergänge, wie das Methylorange, ist aber nicht ganz so empfindlich.

Von R. Engel und J. Ville wurden zur Bestimmung von ätzenden neben kohlensauren Alkalien zwei neue Indicatoren vorgeschlagen. Der erste derselben ist Indigblauschwefelsäure; aber mit dieser erhält man nur allmähliche Uebergänge und keine brauchbaren Analysenzahlen. Bei dem zweiten Indicator, dem Baumwollblau C4L von Poirrier ist der Uebergang von hellrosa durch violett nach rein blau allerdings sehr schön und scharf zu beobachten, aber dieser Uebergang findet, wie genau ausgeführte Parallelversuche zeigten, entschieden schon statt, ehe das ätzende Alkali vollständig gesättigt ist. (*Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3290.*)

Camphylamin erhielt H. Goldschmidt durch Umwandlung des Nitrils $C^{10}H^{15}N$ der Campholensäure $C^{10}H^{16}O^{2}$ mittelst Natrium und Alkohol in das Amin. Diese Base, das Camphylamin $C^{10}H^{19}N$, ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 194—196° ohne Zersetzung destillirt. An der Luft erstarrt sie allmählich durch Aufnahme von Kohlensäure zu einer wachsartigen Masse, einer Verbindung von Kohlensäure mit Camphylamin. Verfasser hat bereits eine Reihe von Salzen des Camphylamins dargestellt, die sich zumeist durch bedeutendes Krystallisationsvermögen auszeichnen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3297.*)

Ueber Verfahren zur Härtung von Gypsgüssen berichtet M. Dennstedt. Von allen Conservirungsflüssigkeiten, um Gypsgüsse zu härten und abwaschbar zu machen, ist Barytwasser am meisten zu empfehlen. Heisse, vollkommen gesättigte Barytlösung liefert sehr zufriedenstellende Resultate, wenn man die betreffenden Gegenstände vor dem Tränken auf ca. 60—80° erwärmt. Hierbei wird die aufgebrachte Lösung durch den äusseren Luftdruck bis zu erheblicher Tiefe eingepresst und beim Erkalten scheiden sich

nunmehr innerhalb der Masse Barytkrystalle ab, die beim Trocknen nicht mehr an die Oberfläche geführt werden können, sondern im Innern zurückbleiben und hier entweder durch die Kohlensäure der Luft oder durch dem Gyps zu dem Zwecke zugesetzte Materien in unlösliche Verbindungen übergehen.

Das Auftragen geschieht mittelst Pinsel aus Glasborsten. Zum Härten setzt man dem Gyps feingemahlene Kieselsäure oder solche Metallsalze hinzu, welche mit dem Baryt derart in Reaction treten, dass sich neben einem unlöslichen Baryumsalz unlösliche Metalloxyde oder Hydroxyde abscheiden. (*Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3314.*)

Das Vorkommen von Coniferin und Vanillin im Spargel constatirte Edmund O. von Lippmann, welcher durch den zuweilen vorkommenden schwach vanilleartigen Nachgeschmack besonders des präservirten Spargels darauf aufmerksam wurde. Es gelang ihm, etwas Vanillin und beträchtliche Mengen von Coniferin aus dem Spargel darzustellen, beide stimmten in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem Vanillin und Coniferin anderer Herkunft überein. Diese interessante Entdeckung zeigt, dass die Verbreitung von Vanillin und Coniferin im Pflanzenreiche viel allgemeiner ist, als man anzunehmen pflegt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3335.*)

Ueber Oxydation der Lävulose. — Die Lävulose ist schon häufig Oxydationsversuchen unterworfen worden, so wurde sie durch Salpetersäure in Traubensäure übergeführt, durch Chlor und Silberoxyd in Glycolsäure u. s. w. E. Börnstein und Al. Herzfeld gingen nun von dem Gedanken aus, ein schwach wirkendes Oxydationsmittel zu verwenden, und fanden als solches geeignet rothes Quecksilberoxyd in Verbindung mit Baryumhydroxyd. Die Lävuloselösung wurde mit rothem Quecksilberoxyd und Baryumhydroxyd erhitzt unter abwechselndem Zusatze von Quecksilkeroxyd und soviel Baryumhydroxyd, dass eben die alkalische Reaction erhalten blieb. Als Oxydationsprodukte wurden erhalten Ameisensäure, Glycolsäure und Trioxybuttersäure. (*Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3353.*)

Reine Glycerinsäure erhielt E. Börnstein in sehr befriedigender Ausbeute durch Oxydation von Glycerin mit Quecksilberoxyd und Baryumhydroxyd. Man fährt mit dem Zusatze von HgO und $Ba(OH)^2$, welches letztere im starken Ueberschusse zu erhalten ist, zur siedenden Flüssigkeit so lange fort, als das HgO noch verändert, d. h. zu Hg^2O reducirt wird. Man filtrirt dann, fällt das überschüssige $Ba(OH)^2$ durch Kohlensäure, entfernt das noch vorhandene Glycerin durch Auswaschen mit starkem Alkohol und zersetzt schliesslich das glycerinsaure Baryum mittelst verdünnter Schwefelsäure; so hinterbleibt eine Lösung von fast völlig reiner Glycerinsäure, aus der leicht das Calciumsalz derselben dargestellt und durch ein- bis zweimaliges Ausfällen mit Alkohol vollkommen rein erhalten werden kann. (*Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3357.*)

Ueber Lokao oder chinesisches Grün berichtet R. Kayser. Unter diesem Namen kommt ein grüner Farbstoff in den Handel, der angeblich in China aus den Rinden verschiedener Rhamnusarten hergestellt wird. Es bildet dünne, etwas gebogene Scheiben von 1—4 mm Dicke und 20—40 mm Seitenlänge, welche eine blaue Farbe und gleichzeitig violetten und grünen Schimmer haben. Der Farbstoff enthielt viel mineralische Beimengungen, 47,5 Procent, meist Thon und Calciumcarbonat. Durch wiederholtes Ausziehen mit einer concentrirten Ammoniumcarbonatlösung und Ausfällen des Auszuges mit Weingeist wurden kleine bronceglänzende Krystalle erhalten, in denen die Untersuchung die Anwesenheit von Ammoniak neben einer Säure, der Lokaonsäure, wie sie der Verf. nennt, ergab. Durch Auflösen des Ammoniumsalzes in Wasser und Versetzen mit der erforderlichen Menge von Oxalsäure wird die Lokaonsäure als tiefblauer, flockiger Niederschlag ausgeschieden. Nach dem Trocknen bei 100° bildet dieselbe eine pulverige, blauschwarze Masse, die durch Druck Metallglanz annimmt. Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung $C^{42}H^{48}O^{27}$. Die Säure ist in Wasser,

Weingeist, Aether und Chloroform unlöslich, dagegen in einer verdünnten Lösung von Ammoniak, oder von Natrium- oder Kaliumhydroxyd leicht mit rein blauer Farbe löslich, welche durch Reductionsmittel, besonders durch H^2S in eine blutrothe umgewandelt wird, die an der Luft jedoch sehr bald in eine rein grüne übergeht. Durch Einwirkung von verdünnter H^2SO^4 in der Wärme wird die Lokaonsäure gespalten in ein Kohlenhydrat Lokaose und in einen violetten Körper, die Lokansäure, welche nach dem Trocknen bei 100° ein violettschwarzes, krystallinisches Pulver darstellt, welches unter Druck Bronzeglanz annimmt:

$$C^{42}H^{48}O^{27} = \underset{\text{Lokaose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lokansäure.}}{C^{36}H^{36}O^{21}}.$$

Die Lokansäure ist ebenfalls in Wasser, Weingeist, Aether und Chloroform unlöslich, leicht löslich in verdünnten Alkalien mit violettblauer Farbe, die bei sehr weit fortgesetzter Verdünnung in Rosa übergeht.

Die Lokaose krystallisirt in kleinen, nadelförmigen Krystallen und scheidet aus Fehling's Lösung bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, in der Siedehitze sofort Kupferoxydul aus. (*Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3417.*) .

Sulfonsäuren des Strychnins. — Durch Erhitzen von Strychnin mit der nöthigen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure auf 100° erhielt C. Stöhr Strychninmonosulfosäure. Dieselbe ist ein farbloser oder schwach gelb gefärbter Körper, der in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich ist. Das Kalium- und Natriumsalz derselben werden aus der concentrirten Lösung der Säure in Ammoniak durch Kali- resp. Natronlauge als farblose Niederschläge gefällt.

Strychnindisulfosäure erhält man leicht durch Erhitzen von Strychnin mit reiner concentrirter Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid auf 150°. Das neutrale Baryumsalz scheidet sich aus der conc. wässerigen Lösung in farblosen Täfelchen oder mikroskopischen Würfeln der Formel $C^{21}H^{20}N^2O^2(SO^3)^2Ba$ ab. Die freie Disulfosäure gewinnt man am besten aus dem Baryumsalz durch Ausfällung des Baryums mittelst Schwefelsäure. Man filtrirt $BaSO^4$ ab, dampft das Filtrat ein und scheidet die Säure durch Alkohol ab. Sie bildet einen farblosen, amorphen, in Wasser leicht löslichen Körper. (*Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3429.*) *C. J.*

Irrlicht oder electrische Erscheinung. — Unter dieser Bezeichnung beschreibt Apotheker M. Scholtz in Jutroschin in der Rawiczer Zeitung eine mehrfach von ihm selbst beobachtete Erscheinung, dass unmittelbar vor und bei ihm eine Reihe leuchtender Feuer auf dem Erdboden in dunkler Nacht erschienen, deren Aeusseres mehr den electrischen Funken einer Batterie entsprachen, als entzündeten Gasen. Die genaue Untersuchung am Tage erwies zwar reichlich Gasblasen bei dem Einstechen in den Boden, aber kein entzündbares Phosphorwasserstoffgas, auch nicht durch Geruch oder Nebel bemerkbar. Die in Linien auftretende Erscheinung zeigte hier und da strahlende grosse Lichtpunkte, wie bei electrischer Entladung. Alles war völlig geräuschlos und währte etwa 5 Minuten. Scholtz hält die Erscheinung mehr für eine electrische und bittet um anderwärtige Beobachtung und Mittheilung. Das Auftreten zeigte sich namentlich an einem bestimmten Orte in der Nähe von Pappeln. *Rdt.*

Vom Auslande.

Ueber Trinitrin und Triacetin. — Da das Nitroglycerin in vielen Apotheken derzeit zu den täglich gebrauchten antiasthmatischen Mitteln gehört, so mag hier etwas ausführlicher, als sonst wohl bei Referaten üblich, auf eine Arbeit von Cagnoti eingegangen werden, worin derselbe die Ergebnisse seiner mit obengenannten beiden Körpern angestellten Versuche niedergelegt hat und welche nach den verschiedensten Seiten hin Interessantes bietet.

Das Trinitrin, welcher Bezeichnung des Nitroglycerins oder Salpetersäureglycerinäthers, $C^3H^5(O.NO^2)^3$, er den Vorzug gegeben hat, bereitete er sich selbst durch rasches Einrühren von 16,5 g möglichst entwässertem Glycerin in 100 g einer künstlich abgekühlten Mischung von 1 Th. rauchender Salpetersäure mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure, Waschen des sich ölig abscheidenden Produktes mit Sodalösung und schliessliches Trocknen über Schwefelsäure. Das so erhaltene Trinitrin bildet eine kaum gelblich gefärbte ölartige Flüssigkeit von neutraler Reaction und süsslich aromatischem, kaum brennendem Geschmack, deren Dichte 1,60° bei 15° beträgt. Bei vorsichtigem Erwärmen verflüchtigt es sich unzersetzt. In Wasser, Benzin und Chloroform unlöslich, lässt es sich mit gleichen Theilen Aether, mit 5 Th. Alkohol, sowie mit 20 Th. Amyl- und Methylalkohol mischen. Obgleich für sich in Glycerin unlöslich, ist doch seine weingeistige Lösung damit mischbar.

Die allgemeine Wirkung auf den thierischen Organismus wurde zunächst an Fröschen studirt, wobei der Autor fand, dass die Menge eines Tropfens, innerlich gegeben, stets tödtlich wirkte. Voraus gingen lebhafte Erhöhung der Respirationsthätigkeit, vorübergehende Lähmungen und tonische Convulsionen, und es endete das Thier gewöhnlich in einem Anfall von Tetanus. Experimente bei Hunden lehrten, dass hier die Wirkung, auf das Körpergewicht bezogen, eine viel geringere sei. Hunde von 6 ko ertrugen subcutane Injection von 2—3 g Trinitrin ohne Gefährdung, abgesehen von Erbrechen, vermehrter Harnabsonderung und erhöhter Pulsfrequenz. Ganz anders beim Menschen, wie mehrere von jungen Aerzten an sich selbst angestellte Versuche zeigten. Schon 0,1—0,2 g Nitroglycerin, in alkoholischer mit Glycerin gemengter Lösung innerlich genommen, verursachten Brennen im Schlund und bereits nach wenigen Minuten Erhöhung der Pulsfrequenz um 40—50 Schläge, starke Röthung des Gesichts, vorübergehende Störung des Sehvermögens, Zittern der Extremitäten, Gefühl von Schwäche, allgemeines Uebelbefinden, Brechreiz und hauptsächlich intensiven Kopfschmerz, welcher sich erst während des Schlafes der folgenden Nacht verlor und so heftig war, dass die Pulsation der Carotis Schmerzen verursachte. Trotz Vermehrung der Pulsfrequenz lässt sich eine Erhöhung des Blutdrucks nicht nachweisen. Die Muskelcontractilität ist herabgesetzt und die sich in Convulsionen äussernde Reizung des Centralnervenapparats scheint auf die Gruppe NO^2 in dem Trinitrin zurückführbar zu sein. Ob die vermehrte Harnabsonderung in einer durch das Mittel bewirkten Erweiterung der Nierengefässe oder in einer Reizung des die Nierenthätigkeit bestimmenden Nervenapparates ihren Sitz hat, ist noch unermittelt.

Eine naheliegende Frage ist die, ob das vom Organismus aufgenommene Nitroglycerin selbst oder vielleicht ein Spaltungsprodukt desselben die vorbeschriebenen Wirkungen äussert. Das Blut der mit Nitroglycerin vergifteten Thiere zeigt eine Chocoladefarbe, verändertes Spectrum und verminderte Fähigkeit, Sauerstoff zu absorbiren. Da nun ein Gleiches nach der Darreichung von Nitriten, besonders auch von Amylnitrit constatirt werden und auf der anderen Seite auch das Nitroglycerin unter Umständen salpetrige Säure liefern kann, so wird man zunächst danach zu suchen haben, wodurch ein Abspalten dieser Säure im Blut stattfinden und damit jene Bildung von Metahämoglobin veranlasst werden kann, dessen Entstehung aus dem Hämoglobin sich durch die bezeichneten Aenderungen in der Blutbeschaffenheit zu erkennen giebt. Man kann dabei denken an eine Wirkung des lebenden Protoplasma, an eine solche der Alkalisalze des Blutes und endlich an diejenige der Kohlensäure. Letztere Annahme scheint die richtige zu sein, wenigstens stellte sich in mit Jodkalistärkekleister versetzter Nitroglycerinlösung beim Einleiten von absolut reinem Kohlensäureanhydrid nach kaum einer halben Stunde regelmässig Blaufärbung ein. Ganz ebenso verhielten sich Lösungen von Natriumnitrit und Amylnitrit. Der Effect war der gleiche, wenn diese Nitroverbindungen statt in Wasser in Blutserum gelöst und

dann mit Kohlensäure in Contact gebracht wurden. Die physiologische Wirkung des Nitroglycerins, sowie der erwähnten Nitrite ist also zurückzuführen auf eine Entbindung von NO^2H durch die Kohlensäure in der Blutbahn und auf eine durch erstere hervorgerufene Umwandlung des Hämoglobins in Metahämoglobin.

Dass nicht dem sich bei jenem Processe abspaltenden Glycerin die beobachteten Wirkungen zukommen, wurde durch gleichgeleitete Versuche mit Triacetin oder Essigsäureglycerinäther ($C^3H^5(O.C^2H^3O)^3$) erhärtet, da hier eben trotz gleicher chemischer Zersetzung durch Kohlensäure doch beim physiologischen Experiment ein total verschiedener Symptomencomplex auftrat. (*Ann. chim. med. farm. 1885. Settembre. p. 137.*)

Die Hyperoxyde als Oxydationsmittel sind zwar längst bekannt, jedoch hatte man dabei stets ihre Wirkung unter Mithilfe von Säuren oder höheren Temperaturen im Auge. Untersuchungen von Pollacci haben nun aber eine neue Seite dieser Oxydationsmittel aufgedeckt, indem sie zeigten, dass speciell das Blei- und Manganhyperoxyd auch ohne Dazwischenkunft besonderer Erreger schon bei gewöhnlicher Temperatur eine rasche und andauernde oxydirende Wirkung von ungeahnter Energie auszuüben vermögen. Der von ihnen übertragbare Sauerstoff besitzt die chemischen Eigenschaften des Ozons in verstärktem Grade und es vermag derselbe sowohl Jod aus Jodmetallen abzuscheiden, als auch organischen und Ammoniak-Stickstoff zu Salpetrigsäure und Salpetersäure zu oxydiren, Eigenschaften, welche für die chemische Analyse, Hygiene, Therapie und Landwirthschaft gleichmässig von Bedeutung sind.

Wird zu einer Lösung von Jodkalium Bleihyperoxyd gebracht, so tritt sofort Gelbfärbung und alkalische Reaction der Lösung ein, denn $PbO^2 + 2KJ + H^2O = PbO + 2KOH + J^2$, und es lässt sich auf diesem Wege Jod noch in Lösungen seiner Salze von 1 : 90000 nachweisen, wenn Stärkelösung zu Hülfe genommen wird. Etwas langsamer wirkt Manganhyperoyyd, doch wird die Reaction durch Einleiten von Kohlensäure sehr beschleunigt, denn $MnO^2 + 2KJ + CO^2 = J^2 + K^2CO^3 + MnO$. Werden die genannten Superoxyde mit ammoniakalisch gemachtem Wasser zu einem Teige gemischt und der letztere in gut verchlossenen Flaschen einige Zeit hindurch, welche beim Bleihyperoxyd nach Stunden, beim Manganhyperoxyd nach Monaten zu bemessen ist, sich selbst überlassen, so verschwindet nahezu alles Ammoniak und es tritt dafür Nitrat und Nitrit auf. Die Bildung von Nitraten und Nitriten wird ferner auch beobachtet, wenn jene Hyperoxyde mit Fleischbrühe oder Hühnereiweiss längere Zeit in Berührung bleiben. Da sowohl bei diesen Reactionen, als auch bei der gleichfalls auf diesem Wege möglichen Ueberführung von Nitriten in Nitrate das Bleihyperoxyd genau die Hälfte seines Sauerstoffs abgiebt, so kann aus dem Gewichte des dabei resultirenden Bleioxydes die Menge der oxydabeln Stoffe berechnet werden. Endlich kann auf diese Weise auch die Oxalsäure sowie das Bleihyperoxyd selbst mit Hülfe jener quantitativ bestimmt werden. Die Hygiene wird sich den Werth feingepulverten Braunsteins zu Desinfectionszwecken deutlich machen und sich ferner daran erinnern, dass auch dem Eisenoxyd eine wenngleich weniger energische oxydirende Wirkung zukommt, und die Therapie hat schon mit Erfolg begonnen, sich der Superoxyde zu antiseptischen Zwecken zu bedienen. Die Landwirthschaft endlich wird wohl in dem allgemein verbreiteten Braunstein eines der Agentien zu erblicken haben, welche den organischen Stickstoff in die allein zur Assimilation geeignete Form der Nitrate überführen. (*L'Orosi, 1885. Ann. 8. No. 10. p. 325.*)

Salicylate. — Eine Reihe solcher hat Milone hergestellt und auf ihre Zusammensetzung untersucht.

Baryumsalicylat, $(C^7H^5O^3)^2Ba + H^2O$, erhielt er durch Behandeln der heissen wässerigen Salicylsäurelösung mit Baryumcarbonat und heisses Fil-

triren. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in weissen seidenglänzenden Krystallen von faseriger Structur ab, welche sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen.

Calciumsalicylat, $(C^7H^5O^3)^2Ca + 2H^2O$, wird in der gleichen Weise aus Calciumcarbonat in grossen Octaëdern erhalten, welche bei 120° und 140° je ein Viertel, bei 160° den Rest ihres Wassergehaltes verlieren.

Strontiumsalicylat, $(C^7H^5O^3)^2Sr + 2H^2O$, ebenso bereitet, bildet ansehnliche glänzende Krystalle, welche gleichfalls ihr Krystallwasser beim allmählichen Erhitzen schrittweise verlieren.

Magnesiumsalicylat, $(C^7H^5O^3)^2Mg + 4H^2O$, erhält man durch Zersetzen einer heissen wässerigen Lösung von Baryumsalicylat mit Magnesiumsulfat und rasches Filtriren beim Abdampfen in sehr feinen Nadeln, welche etwas über 100° wasserfrei werden.

Zinksalicylat, $(C^7H^5O^3)^2Zn + 2H^2O$, wird entsprechend dem vorhergehenden Salz mittelst Zinksulfat gewonnen und zwar in schönen, glänzenden Nadeln, die ihr Wasser bei 100° verlieren.

Cadmiumsalicylat $(C^7H^5O^3)^2Cd + H^2O$, lässt sich ganz ebenso herstellen und bildet hübsche Nadeln, welche sich bei 75—80° zersetzen, wobei erhebliche Mengen von Salicylsäure sublimiren.

Das Mangansalicylat endlich, $(C^7H^5O^3)^2Mn + 2H^2O$, wird wieder durch Behandeln von Mangancarbonat mit der heissen wässerigen Lösung der Säure erhalten, wo dann ein roth gefärbtes Filtrat sich ergiebt, welches bei niederer Temperatur im Vacuum verdampft, schön rosafarbene Krystalle des gewünschten Salicylates liefert, während beim Abdampfen an der Luft die Lauge durch Bildung von Mangandioxyd sich rasch schwärzt. (*L'Orosi, 1885. Ann. VIII. No. 9. p. 290.*)

Nickel und Cobalt hat man sich gewöhnt als ganz harmlos wirkende Metalle anzusehen. Es scheint dieses jedoch nicht ganz richtig zu sein, wenigstens hat Coppola bei Versuchen gefunden, dass bei subcutaner Anwendung für Frösche von etwa 20 g Gewicht 0,002—0,003 g Cobaltchlorür und 0,003—0,004 g Nickelchlorür die kleinste tödtliche Gabe darstellen. (*Lo Speriment. p. Ann. chim. med. farm., 1885. Sett. p. 198.*)

Die Wasserfiltration im Grossen liefert nach Coccone nur dann ein günstiges Resultat, wenn zu der mechanischen Wirkung des Filtermateriales sich noch eine chemische gesellt. Eine solche soll nun erfahrungsgemäss durch Eisenoxyd in hohem Grade und ohne Uebergang von Eisen in das Wasser ausgeübt werden. Mischungen von 1 Theil feinem Eisenoxyd mit 2 Theilen Sand in einer Schicht von 25—35 cm Dicke angewendet, sollen sich vorzüglich bewährt und ziemlich unreines Wasser in ein so vortreffliches und bakterienfreies Trinkwasser umgewandelt haben, dass nach Zuckerzusatz innerhalb Monatsfrist sich keine Gährungserscheinungen bemerklich machten, während eine mit dem unfiltrirten Wasser hergestellte Zuckerlösung schon nach 48 Stunden in voller Gährung stand. (*Ann. chim. med. farm. 1885. Settembre. p. 175.*)

Tuberkulose-Uebertragung. — Während die Hauptanstrengung der Aerzte auf die Heilung bestehender Tuberkulose gerichtet ist, haben einzelne, darunter auch Cavagnis, es unternommen, Studien in der Richtung der Bekämpfung der Uebertragungsgefahr zu machen und dabei womöglich auch die Stoffe kennen zu lernen, mit deren Anwesenheit die Existenz der Tuberkelbacillen unvereinbar scheint. Es wurde das die Tuberkelbacillen bergende Substrat ausserhalb des Organismus mit einer Reihe von Stoffen versetzt, welche durch ihre antiseptische Wirkung bekannt sind, und dann in die vordere Augenkammer, in das Bauchfell oder in die Lungen von Thieren direct eingeführt. Nur für Sublimat und Alkohol sind die Versuche abgeschlossen und es haben dieselben ergeben, dass schon ein Zusatz von 0,1 Proc.

jener Körper genügt, um die Infectionsgefahr völlig zu beseitigen. (*Atti d. k. Instit. Ven. di sc., Lett. et Arti p. Ann. Chim. med. farm. 1885. Sett. pag. 195.*) Dr. *G. V.*

Ausländische Drogen.

Strophanthus hispidus. Strophanthin. — Das Strophanthin ist ein neues Diureticum, bereitet aus Strophanthus hispidus, welche Pflanze die Neger in Senegambien und Guinea auch zur Herstellung eines Pfeilgiftes, genannt Kombi oder Jnée, benutzen. Die Pflanze ist ein holziger Kletterstrauch, der im October und November blüht. Die Frucht ist eine zehn bis zwölf Zoll lange Schote, welche 150 bis 200 Samen enthält. Die Samen sind etwa ein Gran schwer und tragen an dem äussersten Ende des zarten Stieles ein federartiges Büschel. Der wirksame Stoff ist krystallinisch, sehr giftig und scheint dem Digitalin verwandt. Die Dosis für die hypodermatische Anwendung ist nach Prof. Fraser etwa ein halbes Milligramm. (*Brit. Med. Journ. Amer. Drugg. 1885, XI.*)

Natürliches Campheröl. — Das bei der Gewinnung des Camphers zurückbleibende Oel ist in jüngster Zeit mehrfach zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht worden. Während jedoch einzelne Forscher, wie z. B. Mac Ewan, keinen Campher darin finden konnten, haben andere, wie Yoshida, ziemlich viel, in einem Falle sogar 23 Procent, gefunden. Es scheint daher am meisten die Ansicht von Moss zuzutreffen, welcher sagt, dass das natürliche Campheröl des Handels ein Product von durchaus wechselnder, unzuverlässiger Zusammensetzung ist. Yoshida eröffnet der Campherindustrie sehr schlechte Aussichten, wenn in derselben Weise wie bisher mit der Verwüstung der Wälder und der Vernachlässigung des Anbau's fortgefahren würde, er räth daher dringend zu einer rationelleren Gewinnung des Camphers und seiner Nebenproducte. (*Pharm. Journ. Transact. Ser. III. No. 804.*)

Terbinthina Cypria. — Ueber die Gewinnungsweise dieses Terpenthins, welchen schon Flückiger und Hanbury beschrieben haben, theilt Thiselton Dyer einige Details mit. Demnach werden die Stämme der Bäume im Mai und Juni gefällt und das Harz gesammelt. Man lässt es zunächst durch übereinandergelegte Sträucher oder durch ein grobes Tuch laufen und reinigt es dann durch vorsichtiges Schmelzen und Durchseihen. Hierauf wird der Terpenthin nochmals mit etwas Wasser gekocht, schliesslich in einen Kessel mit kaltem Wasser gegossen und geknetet. Zuerst von gelber Farbe, wird er durch das Kneten fast vollständig weiss. Die Waare des Handels stellt unregelmässige Massen dar. Bei den Eingeborenen dient dieser Terpinthin innerlich genommen gegen Syphilis. (*Pharm. Journ. Transact. Ser. III. 802.*)

Ladanum. — Die Gewinnungsweise dieses bei uns zwar fast vergessenen, in der Türkei jedoch noch in hohem Ansehen stehenden Mittels wird ebenfalls von Thiselton Dyer beschrieben. Es möge erwähnt sein, dass ausser mit einem eigenthümlichen hölzernen mit Riemen versehenen Instrument, welches durch die harzschwitzenden Cistusgebüsche gezogen wird, die Gewinnung durch die cyprischen Schäfer noch durch Absuchen ihrer Schafe und Ziegen betrieben wird. Die Thiere, indem sie durch die harzigen Gebüsche streifen, behängen sich mit Harz, welches darauf von den Schäfern gesammelt werden soll. (*Pharm. Journ. Transact. Ser. III. No. 802.*)

Stillingia silvatica Linn. Eine Analyse der Wurzel dieser Pflanze lieferte William Bichy. In dem Benzolextract fanden sich Harz, fettes und flüchtiges Oel; in dem alkoholischen Auszuge Tannin, Harz und ein Alkaloid, dem der Verfasser den Namen Stillingin giebt. Flüchtiges Oel wurden durch Destillation aus der Wurzel etwa 3 Procent gewonnen; das Oel ist von strohgelber Farbe und starkem, unangenehmen Geruch. Zur Darstellung des

Alkaloids wurde in folgender Weise verfahren. Die getrocknete gepulverte Droge wurde mit einem Drittel ihres Gewichtes Aetzkalk vermischt und die Mischung mit Alkohol ausgezogen. Darauf wird verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt, filtrirt, vom Alkohol durch Abdampfen befreit und durch Neutralisiren der sauren Lösung das Alkaloid erhalten. Dasselbe ist beim Erhitzen vollständig flüchtig und giebt ein gut krystallisirendes Sulfat. (*Amer. Journ. of Pharm. 1885. No. 11.*)

Prosopis dulcis et juliflora. „Mezquite". — Auf den Hügeln um San Antonio in Texas kommt ein strauchartiger Baum, Prosopis juliflora DC. (Algorobia glandulosa Torrey und Gray) vor, welcher den Mexikanern verschiedene Mittel liefert. Die Schoten reifen im Juli und August; im unreifen Zustande sind sie bitter, im reifen dagegen von süssem, angenehmen Geschmack. Das Holz, obgleich hart und politurfähig, ist nicht sehr brauchbar, da es zu knorrig ist. Während der Sommermonate schwitzt ein Gummi aus Stamm und Zweigen, welches im Allgemeinen in seinen Eigenschaften dem arabischen Gummi nahe kommt, aber zur Zeit, wegen des billigen Preises des letzteren, wenig gesucht ist. Es verdient jedoch in mancher Beziehung den Vorzug vor dem arabischen Gummi, da es durch Bleiacetat und Eisensalze nicht gefällt wird. Die mexikanische Pharmakopoe hat eine Anzahl officineller Präparate des „Mezquite", z. B. einen „balsamo de mezquite", welcher ein wässeriges Extract der Blätter ist. (*Amer. Journ. of Pharm. No. 11. 1885.*)

Arzneipflanzen der Manschurei. — Einer Mittheilung von Dr. Morrison über die Arzneipflanzen der Manschurei entnehmen wir die nachfolgende kurze Zusammenstellung derjenigen Pflanzen, welche dort gebaut und ausgeführt werden. Für jede der hier aufgeführten Pflanzen giebt Morrison den Gebrauch, die Höhe des Exportes und den Werth desselben an: Clematis tubulosa (Anthelminticum), Aconitum Anthora barbatum und Fischeri; Thalictrum rubellum, Cimicifuga simplex und japonica, Paeonia albiflora und rubra, Papaver somniferum, Althaea rosea, Dictamnus, Glycyrrhiza glabra und echinata, baragana flava und microphylla, Pterocarpus flavus, Dolichos soja (? Soja hispida) einer der grössten Exportartikel; es werden sowohl die Bohnen, das Oel derselben, sowie die Presskuchen ausgeführt. Die chinesischen Gärtner unterscheiden 18 verschiedene Sorten der Bohne. — Arachis hypogaea, Prunus cerasus, die bitteren Kerne der gewöhnlichen wilden Kirsche, Libanotis sibirica, bicuta spec. Angelica spec. Panax Ginseng, Aralia palmata, Atractylis Chinensis, Plantago asiatica, Gentiana asclepiadea seu squarrosa, Sesamum indicum, (grosser Export), Ricinus communis.

Ausser den hier angeführten werden noch eine grössere Anzahl anderer Drogen exportirt, deren Bedeutung jedoch geringer ist. (*Pharm. Journ. Transact. Ser. III. No. 796.*)

Die Coca und das Cocain. — Aus einer Mittheilung von M. Bignon entnehmen wir folgende Schlusssätze:

In frischen Cocablättern, oder in frisch getrockneten Blättern, welche keine Gährung durchgemacht haben, existirt nur ein geruchloses krystallisirbares Alkaloid, Cocain.

Cocablätter, welche von Cocain vollkommen befreit sind und darauf der Einwirkung von Alkalien bei 100° C. ausgesetzt werden, geben bei der Destillation eine neue flüchtige Base, das Hygrin.

Salzsäure, sogar verdünnte, wirkt auf Cocain langsam zersetzend, ein. Lösungen unterliegen allmählich der Zersetzung; sie fangen an zu riechen, krystallisiren schwer und geben eine syrupartige Mutterlauge.

Cocablätter, bei feuchtem Wetter gesammelt, oder nicht vollkommen trocken in Säcke gestampft, unterliegen einer Gährung, welche das Cocain zersetzt; diese Zersetzung geht bis zum völligen Verschwinden des Cocains.

Die frischen oder frisch bei schönem Wetter sorgfältig getrockneten Blätter geben 8 Gramm per Kilogramm und bei besten Sorten können 10 Gramm und noch mehr die Ausbeute sein.

Die zuweilen bei der Anwendung des Cocains beobachtete Reizung ist wahrscheinlich auf das Cocain selbst und nicht auf das Hygrin zurückzuführen. Cocain bewirkt Dilatation der Pupille. Diese Wirkung ist dem Cocain eigenthümlich und nimmt ab mit der Zersetzung der Lösung.

Ein peruanischer Indianer kauet etwa drei bis fünfhundert Gramm Coca in einer Woche; er verbraucht also (das Kilo zu 5 bis 6 Gramm Cocain angenommen), wöchentlich 2 bis 3 g Cocaïn oder täglich 30 bis 40 centig. Zum äusseren Gebrauch benutzt man das Cocain in Form von Lösungen oder Salben (mit Vaselin), zum innerlichen Gebrauch sind alkoholische Lösungen des Alkaloids empfehlenswerth. (*Pharm. Journ. Transact. Sér. III. 796.*)

Gelsemium und seine Gegengifte. — Aus Anlass eines Vergiftungsfalles, welcher in Philadelphia mit einem Kaffeelöffel voll Extractum gelsemii liquidum vorgekommen ist, hat E. G. Rehfuss es unternommen, die bisher vorgeschlagenen Gegengifte, Ammoniumcarbonat, Alkohol, Morphium und Atropin, auf ihre Wirksamkeit zu prüfen. Er ist dabei zu dem Schluss gekommen, dass Ammoncarbonat den Tod eher noch beschleunigt, dass Alkohol gar nichts nützt, dass Morphium und Atropin dagegen das Eintreten des Todes etwas verlangsamen. Da aber bei allen empfohlenen Mitteln eine eigentliche Wirksamkeit nicht constatirt werden konnte, so glaubt Rehfuss, dass bei einer Vergiftung beim Menschen am besten noch ein Brechmittel nützen werde, vielleicht unterstützt durch hypodermatische Anwendung kleiner Dosen von Atropin und durch äusserliche Anwendung von Senfteig, Reiben, Electricität und künstlicher Athmung. (*Therap. Gazette 1885. X.*)

Die Alkaloïde der Cocablätter. — Den zahlreichen Arbeiten über die Cocablätter und das Cocaïn, welche die letzten Monate brachten, reiht sich eine weitere von A. B. Lyons an. Dieselbe ist mit einer colorirten Abbildung eines blühenden Cocazweiges, mit Zeichnungen einzelner Blüthen- und Fruchttheile, sowie mit mikroskopischen Bildern des Alkaloïds und seiner Salze versehen. Von dem rohen Cocaïn sagt Lyons, dass es einen charakteristischen Tabaksgeruch habe, ein Geruch, der wahrscheinlich von anhaftenden Zersetzungsprodukten herrührt.

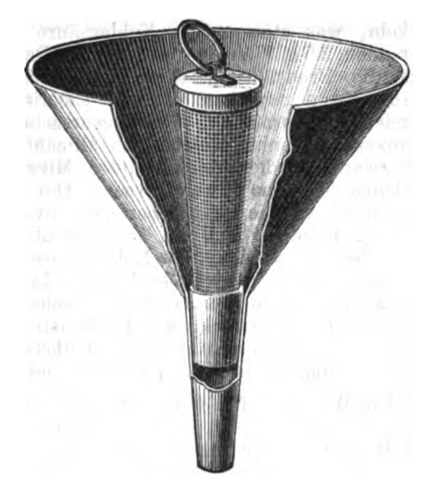
Eine Eigenthümlichkeit auch der reinen Cocaïnsalze ist ihre Zersetzlichkeit, weshalb man die Salze wohlverschlossen aufbewahren und nicht mit Metallgegenständen in Berührung bringen soll. Bei der Prüfung der Schärfe der verschiedenen Reagentien erwies sich, dass Mayer's Reagens noch in einer Lösung von 1 : 200,000 einen Niederschlag hervorbrachte; die meisten andern Alkaloïdreagentien wirken erst in viel stärkerer Lösung ein (etwa 1 : 1000 bis 5000), Tannin 1 : 25,000.

Löst man das unreine Cocaïn allmählich in Salzsäure, so tritt zuerst eine intensiv grüne Farbe auf, welche vielleicht von beigemengten Chlorophyllderivaten herrührt. Allmählich verschwindet beim Ueberschuss von Säure diese Farbe und macht einer braunen Platz.

Da die meisten der übrigen Ausführungen Lyons' in diesem Blatte schon erwähnt wurden, so begnügen wir uns mit den vorstehenden kurzen Notizen. (*Amer. Journ. of Pharm. 1885. No. 10.*)

Benzinseife ein Fleckenreinigungsmittel. — Unter dem Namen „gelatinirtes Benzin“ findet sich in „Amer. Drugg. 1885. XI.“ folgende Vorschrift: 120 Theile weisser Seife werden in einer Literflasche in 180 Theilen heissem Wasser gelöst, darauf 30 Theile Salmiakgeist und Wasser bis zu $^3/_4$ Liter hinzugefügt. Dann wird mit Benzin zu 1 Liter aufgefüllt und stark durchgeschüttelt. Ein Theelöffel voll dieser Mischung wird in einer Viertelliterflasche mit ein wenig Benzin gemischt und darauf wird die Flasche unter häufigem Schütteln mit Benzin gefüllt. Mit diesem Gemisch entfernt

man leicht jeden Fleck aus den feinsten Stoffen. — Obgleich die Vorschrift augenscheinlich sehr mangelhaft ist, wurde sie hier doch wiedergegeben, weil sie vielleicht manchem willkommen ist.



Trichterseiher. — Mr. J. O. Butterfield hat einen Seiher construirt, der eine konische Form besitzt und in einen Trichter eingesetzt werden kann, wie dies aus der nebenstehenden Figur zu ersehen ist. Der Seiher besteht aus einem dünnen Drahtgeflecht und dürfte im grösseren Laboratorium für manche Zwecke practisch verwerthbar sein. (*Am. Drugg. 1885. XI.*)

Chininhydrat. — Die Ansichten der Autoren darüber, wann ein Monohydrat und wann ein Trihydrat des Chinins sich bilde, gehen noch ziemlich auseinander. Von F. W. Fletcher sind eine grössere Anzahl neuer experimenteller Versuche gemacht, aus denen als Schlussresultat kurz Folgendes hervorgeht: Chinin, durch Präcipitirung mit Ammoniak erhalten und an der Luft ohne Anwendung von Wärme bis zum constanten Gewicht getrocknet, hat die Zusammensetzung eines Monohydrates und nicht eines Trihydrates. Der Alkaloidrückstand einer ätherischen Lösung erlangt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein constantes Gewicht und nähert sich dann in der Zusammensetzung sehr genau dem Monohydrat. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verliert derselbe Rückstand nicht an Gewicht und enthält also gleichfalls ein Molecül gebundenen Wassers. (*Pharm. Journ. Transact. Ser. III. No. 802.*)

Neue Methode zur Ausnutzung des Seetanges. — Die an den Küsten von England so wichtige Industrie der Kelp-Gewinnung unterzieht Prof. Samuel Sadtler, anknüpfend an die Ausstellung Mr. E.C.C. Stanford's in London, einer eingehenden Besprechung. Hauptsächlich stellt er dabei in Parallele die verschiedenen Prozesse zur Ausnutzung der Seetange und unterscheidet deren drei: 1) Der Kelp-Prozess: Die Ausnutzung beläuft sich auf 18 Procent und die Producte bilden nur Jod und Salze. 2) Der Char-Process: Ausser Salzen und Jod, welches in viel grösserer Menge als bei dem ersteren Process gewonnen wird, sind die Produkte Kohle, Theer und Ammoniak. Die Ausnutzung beträgt 36 Procent. 3) Der Wet-Process: Dieser neue Process erlaubt die höchste Ausnutzung der Seetange und die Ausbeute beträgt 70 Procent. Als Nebenproducte sind hauptsächlich Algin, ferner Dextrin und Cellulose zu nennen. Der Process beruht darauf, dass die Tange vor der Jodgewinnung mit Soda ausgezogen und auf diese Weise von dem Algin befreit werden. Das Algin, über welches im „Archiv" schon mehrfach berichtet wurde, findet die ausgedehnteste Anwendung in der Technik. (*Amer. Journ. of Pharm. 1885. No. 11.*) Dr. *O. S.*

Ueber das Wesen der Brodbildung und Brodgährung sind in jüngster Zeit in Frankreich eine Reihe experimenteller Studien gemacht worden, welche zu keineswegs übereinstimmenden Schlüssen geführt haben. Girard hat gefunden, dass bei der Brodgährung sich auf ein 40 g schweres Brod bis zu 58 ccm eines zu 95 Procent aus Kohlensäure bestehenden Gases ent-

wickeln, was etwa 2,73 g Kohlensäure pro Kilo Brod entspricht, daneben aber auch 2,5 g Weingeist entstehen. Damit hält er den Beweis für erbracht, dass die Brodgährung eben eine einfache Alkoholgährung sei. Anders Chicandard, welcher folgende Theorie aufstellt: In den Getreidekörnern befindet sich normal die Gährungsursache in Gestalt der freien Kugelbacterie Microzyma glutinis, welche sich allmählich zum Bacillus glutinis entwickelt und zwar besonders schnell unter Mitwirkung der in der Bäckerhefe vorhandenen löslichen Eiweisskörper. Die entwickelten Microben sondern eine Zymase ab, welche den Kleber löst, hydratirt und Pepton bildet. Letzteres soll nun assimilirt und im Zusammenhange damit eine Reihe von Stoffen ausgeschieden werden, so Kohlensäure, Wasserstoff, Stickstoff, Alkohol, Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure, Leucin, Tyrosin und Phenol. Die von den Bäckern geübte dreimalige Auffrischung der Hefe mit Mehl hätte hiernach den unbewussten Zweck, den Peptonisirungspunkt in der Reihenfolge obiger Bildungsvorgänge nicht zu weit zu überschreiten. (*Ac. d. scienc. p. Journ. Pharm. Chim. Tome XII, pag. 463 und 466.*)

Die Wasserstofffabrikation dürfte dazu berufen sein, der Industrie noch grosse Dienste zu leisten, nachdem es bei Benutzung des von Humbert und Henry empfohlenen Darstellungsmodus möglich geworden, den Cubikmeter dieses Gases zu 12 Pfennig zu liefern. Die neue Methode beruht darauf, dass Wasserdampf bei sehr hohen Temperaturen auf glühende Cokes wirkend zur Bildung von Kohlenoxyd und Wasserstoff Veranlassung giebt. Wird dann weiterhin dieses Gasgemenge mit bis zum Dissociationspunkte erhitztem neuem Wasserdampf unter Ausschluss von Kohlenstoff in Berührung gebracht, so bildet sich aus dem Kohlenoxyd Kohlensäure und es wird ein zweites Aequivalent Wasserstoff frei. Auf diese Art erhält man pro Tonne Cokes 3200 Cubikmeter Wasserstoffgas. (*Ac. d. scienc. p. Journ. Pharm. Chim. 1885, Tome XII. p. 463.*)

Den Nachweis von Nitraten und Chloraten liefert Béhal mittelst nascirenden Wasserstoffes, welcher jene zu Ammoniak, diese zu Chloriden reducirt. Man erhitzt eine Probe der betreffenden Lösung mit ihrem doppelten Volum Kalilauge zum Kochen nnd überzeugt sich, dass der Dampf rothes Lackmuspapier nicht oder nicht mehr bläut, setzt dann einen Streifen Zinkblech nebst einem Tropfen Kupfersulfatlösung zu und erhitzt weiter, wo dann bei Anwesenheit von Nitraten nach mehreren Minuten der Dampf jene Bläuung veranlasst. Eine mit Salpetersäure übersättigte Probe dieser Flüssigkeit wird durch Zusatz von Silbernitrat die Gegenwart von Chlorid und damit die ursprüngliche Anwesenheit von Chlorat für den Fall zu erkennen geben, dass die untersuchte Lösung nicht überhaupt schon durch Silbernitrat gefällt wird. Ist letzteres jedoch der Fall, so wird jene Lösung salpetersauer gemacht, mit Silbernitrat im Ueberschuss versetzt, dem Filtrat ein starker Kaliüberschuss hinzugefügt und nunmehr mit Zinkblech erhitzt, wo dann eine klar abgegossene Probe nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat eine Fällung von Chlorsilber giebt, welches diesesmal nur von aus Chlorat entstandenem Chlorid herrühren kann. (*Journ. Pharm. Chim. 1885, Tome XII, p. 490.*)

Sulfofuchsin im Rothwein. — Es ist in hohem Grade interessant, die Anstrengungen zu verfolgen, mit deren Hilfe auf der einen Seite der Analytiker fremde Zusätze in Verkaufsgegenständen ermittelt, auf der anderen Seite der Industrielle eben diese Zusätze für die Analyse unzugänglich zu machen sucht. Nachdem mit leichter Mühe das Fuchsin in Rothweinen nachgewiesen werden kann, hat der Weinchemiker im üblen Sinne des Wortes das Sulfofuchsin geschaffen, dem in der gewöhnlichen Weise nicht beizukommen ist. Der Analytiker hat aber auch zu dessen Nachweis Mittel und Wege gefunden und zwar zwei verschiedene.

Man erhitzt 10 ccm des verdächtigen Weines mit einer Messerspitze voll einer Mischung aus Mercuriacetat und überschüssiger gebrannter Magnesia

zum Kochen und filtrirt. Das farblose Filtrat färbt sich auf Zusatz von Säuren roth, wenn Sulfofuchsin zugegen war.

Noch mehr empfiehlt es sich nach Cazeneuve, 50 ccm des Rothweines mit 50 g Manganhyperoxyd zu schütteln, nach 5 Minuten zu filtriren und das Filtrat anzusäuern. Hierbei bleibt das Letztere farblos oder wenig gelblich bei Anwesenheit vegetabilischer und Azofarbstoffe, sowie von Fuchsin, ist jedoch roth, wenn Sulfofuchsin zugegen ist. Man kann diesem Verfahren auch einen ziemlich brauchbaren quantitativen Zuschnitt geben, indem man das Filtrat durch Waschen des Filterinhaltes auf 150 ccm bringt und nun seine Färbung mit derjenigen einer einfachen Mischung aus 50 ccm desselben Weines und 100 cc Wasser vergleicht. Ist die Färbung beider Flüssigkeiten dieselbe, so war natürlich das Sulfofuchsin der einzige vorhandene Farbstoff, kann man aber dem nicht mit Manganhyperoxyd behandelten verdünnten Weine noch ein gleiches oder doppeltes Volum Wasser zusetzen, bis Farbengleichheit eintritt, so war das Sulfofuchsin bei der Weinfärbung nur zu $^1/_2$ oder $^1/_3$ betheiligt. Die absolute Menge des vorhandenen Sulfofuchsins erfährt man durch colorimetrische Vergleichung des erwähnten Filtrats mit einer Lösung von bekanntem Gehalt an Sulfofuchsin. Die Fälscher haben aber die Vorsicht noch weiter getrieben. Da natürlicher Rothwein durch Alkalien grün wird, so haben sie neben Fuchsin noch einen gelben Farbstoff, das Monosulfoamidonitrotoluol, und einen blauen, löslichen Indigo zugesetzt. Durch Alkalizusatz verschwindet nun die Sulfofuchsinfarbe und die grüne Mischfarbe jener beiden kommt zum Vorschein, so dass man glaubt, der rothe Weinfarbstoff habe die verlangte Aenderung in Grün erfahren. Man demaskirt diesen Schlich durch Erhitzen einiger Centigramme des trockenen Farbstoffes mit einem Liter Wasser, wobei das Sulfofuchsin sich durch Dissociation entfärbt und daher auch ohne jeden Zusatz von Alkali eine schön grüne Farbe entsteht.

Das Beste an der Sache ist vom hygienischen Standpunkte aus betrachtet die völlige Unschädlichkeit des Sulfofuchsins für die Gesundheit. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1885, Tome XII, p. 481.*)

Die Zersetzung des Jodoforms ist die Ursache der Bräunung der Lösungen dieses Körpers in Schwefelkohlenstoff, Weingeist, Aether und Chloroform. Nach Daccomo erfolgt diese Zersetzung durch die gleichzeitige Einwirkung von Luft und Licht und führt zur Abspaltung sämmtlichen Jods durch eine Oxydation des Kohlenstoffs nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}CHJ^3\\CHJ^3\end{matrix}\right\} + 5O = 3J^2 + 2CO^2 + H^2O.$$

Ueber die Einwirkung der nämlichen Agentien auf Chloroform und Bromoform beabsichtigt der Autor gleichfalls experimentelle Studien zu machen. (*Ann. Chim. med. farm. 1885, Ottobre p. 209.*)

Die Electrolyse von Phenollösungen mittelst Electroden von Platin und Retortenkohle lieferte Bartoli und Papasogli neben anderen Körpern eine in Wasser, Weingeist und Aether lösliche, bei 93° schmelzende Säure, deren Ammoniumsalz krystallisirbar ist, und welche sowohl Fehling'sche Kupferlösung, als auch ammoniakalische Silbernitratlösung, letztere unter Bildung eines Silberspiegels, reducirt, also überhaupt eine kräftig reducirend wirkende Substanz, nach der Formel $C^7H^6O^4$ zusammengesetzt, somit als eine Dioxybenzoësäure anzusehen ist. (*Gaz. chim. ital. p. Bull. Soc. chim. Par. 1885, T. 44, p. 429.*)

Der frische Saft der Himbeeren ist von Pabst näher analysirt worden. Er erhielt vom Liter 99,5 g bei 100° getrocknetes Extract und bei dessen Verbrennung 3,9 g Asche von alkalischer Reaction, entsprechend der Alkalinität von 2,55 g Kaliumcarbonat. Im Uebrigen war die Asche reich an Phosphaten, aber arm an Chloriden. Im Safte selbst war Citronensäure vorherrschend, daneben Aepfelsäure vorhanden, die Acidität im Liter gleich

13,7 g Schwefelsäurehydrat. Der Zuckergehalt wurde bestimmt auf 46 g Lävulose und 25 g Glycose. Der durch ein umständliches Verfahren rein dargestellte Farbstoff ist löslich in Wasser und Weingeist, theilweise in Amylalkohol, gar nicht in Aether. Seine wässerige Lösung färbt sich mit Kaliumaluminat lila, Kupfersulfat nicht, Aluminiumacetat violett, Borax schmutzig weinroth, Ferrisalze violett, Mercurinitrat grauviolett, und giebt mit Mercuronitrat einen lichtblauen, mit Bleiacetat einen blaugrünen Niederschlag. (*Bull. Soc. chim. Par., 1885, T. 44, p. 363.*) Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Lehrbuch der Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft für den Unterricht an technischen Anstalten, bearbeitet von Dr. Max Zaengerle, Professor am Königl. Realgymnasium zu München. Erster Band: Unorganische Chemie. Mit 152 eingedruckten Holzstichen und einer Tafel in Farbendruck. Zweiter Band: Organische Chemie. Mit 31 Holzstichen. Dritte vermehrte Auflage. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn. 1885. — Dass das Werk in dritter Auflage vorliegt, beweist schon, dass es eine freundliche Aufnahme gefunden haben muss. In der Einleitung zum 1. Bande behandelt der Verfasser zunächst in klarer und leicht verständlicher Weise die allgemeine Chemie, bemerkt aber sehr richtig, dass es durchaus nicht seine Ansicht sei, dass diese Abschnitte durchgenommen werden müssten, bevor man zur speciellen Chemie überginge. Es seien vielmehr beim Vortrage nur die nothwendigsten derselben vorauszuschicken und die übrigen erst an bestimmte Fälle anzuknüpfen. Im speciellen Theile des ersten Bandes bespricht der Verfasser zunächst die Nichtmetalle und sodann die Metalle, indem er diese alte Eintheilung beibehalten hat, gesondert nach den bekannten Gruppen. Bei den verschiedenen Elementen werden in einzelnen Abschnitten das Vorkommen, die Gewinnung derselben, Eigenschaften und Anwendung und schliesslich ihre Verbindungen abgehandelt, denen sich die Methoden der Erkennung und eine kurze geschichtliche Notiz über ihre Entdeckung anreihen.

Das Werk ist in erster Linie als Lehrbuch für den chemischen Unterricht an technischen Anstalten bestimmt, wird jedoch auch in pharmaceutischen Kreisen sich häufig als verwendbar erweisen, da es die technische Seite der Chemie viel eingehender berücksichtigt, als es sonst in chemischen Lehrbüchern dieses Umfanges der Fall zu sein pflegt und dürfte daher in vielen Fällen beim Unterrichte der Eleven als werthvolles Hülfsmittel sich erweisen.

In dem ca. 250 Seiten starken zweiten Bande, der organischen Chemie, ist geschickt das Wichtigste und Wissenswertheste zusammengefasst, was an solchen Lehranstalten vorzutragen ist, die nicht gerade Chemiker vom Fach ausbilden, aber doch immerhin die Chemie in einem ausgedehnteren Maasse berücksichtigen wollen. Auch hier ist der technischen Chemie — z. B. in den Kapiteln über Stärkefabrikation, Gerberei, Brauerei, Bäckerei etc. etc. — eingehender Rechnung getragen.

Dass auch die buchhändlerische Ausstattung des Werkes eine gute ist, versteht sich bei Vieweg und Sohn von selbst.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 5. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Beiträge zur Kenntniss pharmaceutisch wichtiger Gewächse.

Von Arthur Meyer, Göttingen.

VIII. Ueber die Knollen der einheimischen Orchideen.

Die ganze Abhandlung hat nur den Zweck, möglichst vollkommene Klarheit über die morphologische Bedeutung und den anatomischen Bau der Knollen unserer einheimischen Orchideen zu schaffen. So verlockend deshalb auch ein weiteres Eingehen auf die Biologie, Morphologie und Anatomie dieser Gewächse ist, so sehr auch der interessante Blüthenbau und dessen Anpassung an die Insectenbefruchtung, die merkwürdige Umdrehung der Blüthen, die physiologischen und morphologischen Eigenthümlichkeiten der saprophytischen Species zu einer zusammenhängenden Schilderung der betreffenden Verhältnisse reizt, so wenig scheint es mir am Platze, diese Thatsachen in das Bereich unserer Betrachtung zu ziehen. Dagegen ist es, vorzüglich in Hinsicht auf die Unterschiede, welche sich zwischen der Keimknolle, der ersten Knolle, und der Knolle der erwachsenen Orchispflanze unserer einheimischen knollentragenden Arten finden, für den erwähnten Zweck dieser Abhandlung nicht ohne Interesse, auch die Keimung der Orchideen zu besprechen. Wenn ich auch in dem Capitel, welches von der Keimpflanze handelt, nichts Neues vorbringe, so ist doch eine kurze Zusammenstellung des Bekannten zweckmässig, weil viele der zu besprechenden Thatsachen in Werken zerstreut sind, die den meisten Lesern dieser Zeitschrift nicht leicht zugänglich sein werden. Neue Thatsachen habe ich fast nur im Capitel III. dieser Abhandlung mitgetheilt, welches auch in pharmacognostischer Hinsicht das grössere Interesse besitzt. Zur leichteren Orientirung über den Inhalt der Arbeit befindet sich am Schlusse der Abhandlung eine Zusammenstellung der Capitelüberschriften.

I.

Der Embryo und die Keimpflanze der Orchideen.

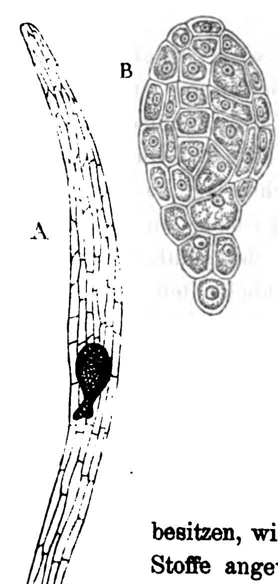
a. Samen und Embryo.

In den Kapselfrüchten der Orchideen werden stets eine ungemein grosse Anzahl sehr kleiner, oft nur 0,5 mm langer Samen gebildet.

Diese Samen sind, entsprechend ihrer Kleinheit, bei den mehr als 6000 Species, welche man bis jetzt kennt, sehr einfach gebaut.

Man hat diese Kleinheit des Samens wohl nicht mit Unrecht mit dem Saprophytismus der Orchideen in Beziehung gebracht. In der That finden wir auch bei anderen schmarotzenden und verwesende Stoffe bewohnenden höheren Pflanzen kleine, einfache Samen und — wie wir sogleich sehen werden — ungemein einfache Keimlinge. Aehnliche kleine, einfache Samen und Embryonen haben z. B. die Orobanchen, die Cuscuta-Arten, die Balanophoren und Rafflesiaceen. Es ist leicht vorstellbar, dass die Kleinheit der Samen der Orchideen die Verbreitung derselben und damit das Auffinden eines für dieselben passenden Keim- und Nährbodens sehr erleichtert. Auffallend ist dabei nur, dass auch die scheinbar durchaus nicht saprophytischen Species mit entwickelten Assimilationsapparaten, mit grossen Laubblättern, eben so kleine und einfache Samen besitzen, wie die zeitlebens auf verwesende organische Stoffe angewiesenen Species, welche keine Laubblätter bilden. Der Vergleich zwischen dem Samen der saprophytischen Wullschlaegia (Fig. 1 *A*) und dem Samen von Platanthera diphylla (Fig. 2), einer Orchidee, welche fast nur grüne oberirdische Theile besitzt, sowie ein Vergleich zwischen dem Embryo von Wullschlaegia (Fig. 1, *B*) und dem Keimling von Listera ovata (Fig. 3) mag diese Behauptung illustriren. Dieser scheinbare Widerspruch wird wohl darin seine Erklärung finden, dass die Keimpflänz-

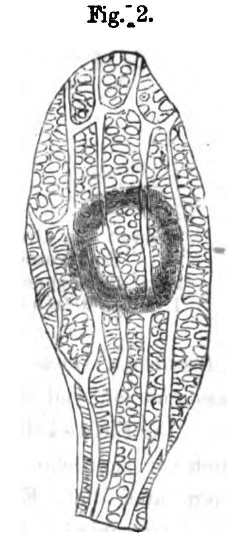
Fig. 1.



Samen *A* und Embryo *B* von Wullschlaegia, einer westindischen saprophytischen Orchidee aus der Gruppe der Neotinen. (Nach Johow (2)).

chen der meisten Orchideen anfangs rein saprophytisch leben oder rein saprophytisch leben können. Dafür sprechen die später mitzutheilenden Beobachtungen von Irmisch. Ferner ist es mir sehr wahrscheinlich, dass die meisten Orchideen, auch wenn sie grüne Blätter besitzen, ausgiebiger als andere höhere Gewächse, organische Stoffe aus dem Boden aufnehmen und verwenden können, so dass sie schon von vornherein begünstigt sind, wenn ihre Keimpflanzen in Bodenarten wachsen, welche reich an organischen Substanzen sind.

Fig. 2.



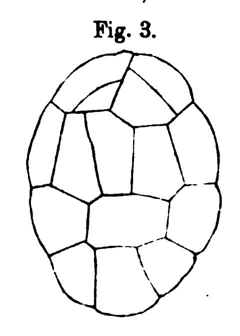
Samen von Platanthera diphylla Rchb. Stark vergrössert. (Nach Reichenbach).

Gehen wir nach dieser Abschweifung, welche die Eigenthümlichkeiten der Samen einigermaassen verständlich machen sollten, zur näheren Betrachtung der Samen über.

Die letzteren bestehen, wie Fig. 1 u. 2 zeigt, nur aus einer einfachen, durchsichtigen Samenschale, welche aus Netzfaserzellen (Fig. 2) zusammengesetzt ist, und den Embryo nur direct und lose umhüllt. Ein Endosperm wird nicht gebildet.

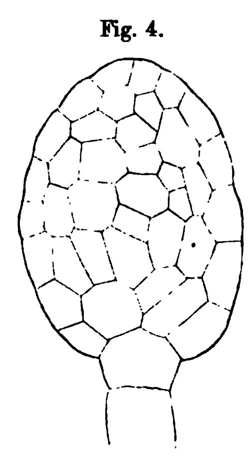
Der Embryo der Orchideen entwickelt sich aus der Eizelle wesentlich wie andere Embryonen monocotyledoner Gewächse, wobei unter den verschiedenen Orchideen unwichtigere Unterschiede allerdings bemerkbar werden. Von diesen sei nur die Bildung oder das Fehlen eines Embryoträgers erwähnt. Listera ovata (Fig. 3) z. B. besitzt einen Embryo, welcher ganz ohne Embryoträger heranwächst, während Orchis latifolia (Fig. 4) einen langen Embryoträger erzeugt und Phalaenopsis grandiflora die Zellen des Embryoträgers zu langen Schläuchen auswachsen lässt, wie es in Fig. 5 abgebildet ist. Der Embryoträger nimmt wohl in den meisten Fällen auch Nährstoffe aus den ihn umgebenden Zellen auf und führt sie dem Embryo zu; bei Phalaenopsis und in anderen ähnlichen Fällen scheint die Ausbildung dieser Haare dazu zu dienen, die aufnehmende Oberfläche zu ver-

Fig. 3.



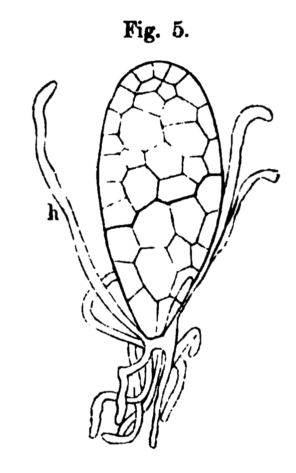
Reifer Embryo v. Listera ovata. (Nach 5, p. 26). Ungefähr 240fach vergr.

Fig. 4.



Embryo von Orchis latifolia; Embryoträger nicht ganz gezeichnet. (Nach Treub.) 240fach vergrössert.

Fig. 5.



Ausgewachsener Embryo von Phalaenopsis grandiflora; *h* Zellfäden des Embryoträgers. (Nach Treub 6, Tf. VI. Fig. 16 u. 18 von Pfitzer combinirt 4, Tf. I, F. 18.)

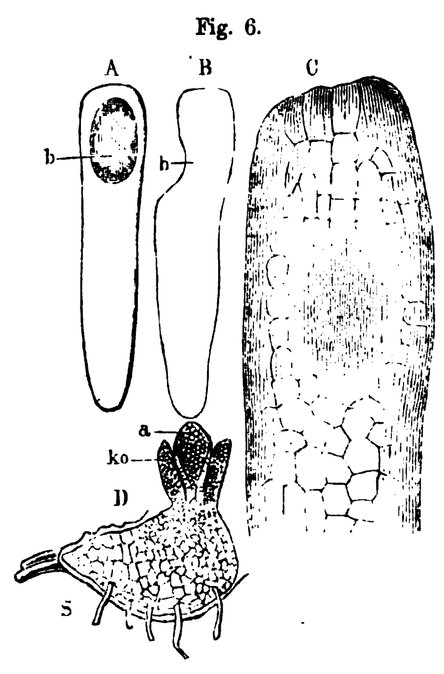
grösseren. Diese Schläuche dringen sogar in das Gewebe des Fruchtknotens ein und beziehen wahrscheinlich auch von dort Nährstoffe.

Die Entwickelung der Orchideen-Embryonen geht, wie gesagt, ähnlich vor sich wie die Entwickelung anderer monocotyledoner Embryonen, aber diese Entwickelung schreitet bei den verschiedenen Orchideen verschieden weit vor und erreicht bei keiner die Höhe, welche von anderen monocotyledonen Keimlingen in der Regel erreicht wird.

Der Embryo von Listera ovata ist, wie die Abbildung zeigt, einer derjenigen Embryonen, welcher auf einer äusserst niedrigen Stufe der Entwickelung stehen bleibt. Es sind kaum die Theilungen eingeleitet, welche in normalen Fällen zur Entstehung des Oberhautmeristems führen. Auf eine etwas höhere Stufe der Entwickelung gelangt der Embryo von Orchis latifolia (Fig. 4) und der von Phalaenopsis (Fig. 5). Es ist für die Anschauung, dass diese nach der directen Vergleichung mit den Entwickelungsstufen normaler Embryonen als tiefer stehende Gebilde erscheinenden Keimlinge vom phylogenetischen Standpunkte als reducirte Embryoformen betrachtet werden können, die Thatsache wichtig, dass es einzelne ziemlich weit entwickelte Embryonen bei exotischen Orchideen giebt. Bei diesen erkennt man schon die Einbuchtung, in welcher bei normalen, schon in dem Samen hoch entwickelten monocotyledonen Embryonen der Stammvegetationspunkt angelegt wird und danach auch die Anlage des Keimblattes.

Einen solchen relativ weit entwickelten Embryo besitzt z. B. nach Treub Sobralia macrantha. Es ist das eine exotische Orchidee mit schlankem, bis 3 Meter hohem Stamm, welche lange, breit eiförmige gefältelte Blätter entwickelt und bis 20 cm grosse, prachtvolle, rothe Blüthen besitzt. Der Embryo dieser Pflanze ist in Fig. 6 *A*, *B* und *C* abgebildet. Man erkennt, dass derselbe an der Spitze bei *b* eine Einbuchtung zeigt. Diese Einbuchtung entspricht derjenigen, welche wir bei höher entwickelten monocotyledonen Embryonen vor Anlegung des Stammvegetationspunktes entstehen sehen. Der oberhalb der Mitte dieser Vertiefung liegende Theil des Embryo ist dann als das rudimentäre Keimblatt aufzufassen. Von besonderer Wichtigkeit ist die Thatsache, dass Treub im unteren Theile des Embryo, in dem man doch die ersten Anzeichen der beginnenden Anlegung einer Wurzel nach Analogie mit anderen Embryonen vermuthen könnte, keine besondere Differenziation in der unteren Partie des Embryos erkennen konnte. Leider giebt Treub gerade von dem Basaltheile des entwickelten Embryo keinen optischen Durchschnitt, auf welchem man die Zellenordnung verfolgen könnte. Ueber das Keimblatt sei noch bemerkt, dass Irmisch bei eben keimenden Samen von Sobralia dies Keimblatt grün fand und deutlich als Blatt erkannte (1, p. 82).

Fig. 6.



A, *B*, *C*. Erwachsener Embryo von Sobralia macrantha (6, Tf. VIII, F. 21 *a*, *b*, *c*.) — *A*. Ganzer Embryo von der Seite der Vertiefung aus gesehen. 90fach vergrössert. — *B*. Derselbe Embryo median durchschnitten. — *C*. Spitze des Embryo, 240fach vergrössert. — *D*. Keimknöllchen von Sobralia macrantha (1, Tf. VI, F. 49). Durchschnitten. 20fach vergrössert. — *S*. Samenschale. — *Ko* Keimblatt (blassgrün). — *a* Erstes Laubblatt (schön grün!) Dies Keimblatt ist durch das Dickenwachsthum der Knospe in anormaler Weise um 90° verdreht aus seiner normalen Stellung.

Nach Pfitzer verhält sich der Embryo von Coelogine cristata und Dendrochilum

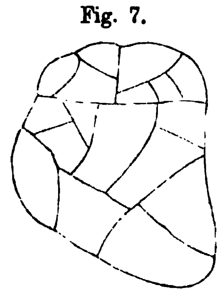
glumaceum ähnlich, doch scheint er im Samen etwas weniger weit ausgebildet zu werden als der vorher beschriebene. Pfitzer (4, p. 157) beschreibt sie als „kleinzellig, ganz schlank spindelförmig mit stumpferem Kotyledonarende“. Die Keimlinge von Dendrochilum waren schon innerhalb der geschlossenen Kapsel, namentlich an dem kleinzelligeren, zur Chalaza gewandten Ende lebhaft grün gefärbt.

Nach diesen Angaben besitzen die höchst entwickelten Embryonen der Orchideen, welche bekannt sind, ein relativ weit entwickeltes, immerhin aber sehr reducirtes Keimblatt, während keine Spur einer Wurzelanlage an ihnen aufgefunden wurde.

Bis zu der beschriebenen, höchst verschiedenartigen Ausbildung gelangen also die Keimlinge, im Fruchtknoten eingeschlossen, durch Stoffe ernährt, welche die Mutterpflanze ihnen zuführt. Wie schon gesagt, erhalten sie keine oder nur sehr geringe Mengen von Reservestoffen mit auf den Weg, wenn die Mutterpflanze sie abstösst und ihrem eignen Schicksal überlässt; sie werden von keinem Nährstoffe führenden Endosperm umgeben und in den paar Zellen, vorzüglich der wenig entwickelten Keimlinge unserer einheimischen Orchideen, können nur ganz geringe Mengen von Reservestoffen aufgespeichert werden. Die kleinen Embryonen müssen also ihre weitere Entwickelung unter ganz andern Ernährungsbedingungen durchmachen als die Keimlinge der grössten Mehrzahl der monocotyledonen und dicotyledonen Pflanzen, und es soll die Aufgabe des nächsten Abschnittes sein, zu zeigen, wie unter diesen eigenthümlichen Verhälnissen die Ausbildung des Keimlings zur Keimpflanze stattfindet.

b. Die Keimpflanze der Orchideen.

Fig. 7.



Embryo von Corydalis cava, aus einem reifen Samen. 360 fach vergr. (Nach F. Hegelmaier).

Es scheint nach einigen Erfahrungen an dicotyledonen Keimen, dass selbst dann, wenn die Embryonen in Endosperm eingeschlossen sind, welches reichlich Reservestoffe enthält, die frühzeitige Entfernung des Samens von der Mutterpflanze ändernd auf die Richtung der Keimentwickelung einwirkt. Dies scheinen z. B. die Embryonen von Corydalis cava zu zeigen. Diese Embryonen gelangen, so lange sich der Samen in Verbindung mit der Mutterpflanze befindet, nur bis zu einem sehr niedrigen Stadium der Entwickelung, welches

dem von Listera ovata etwa an die Seite zu stellen ist. Der Same fällt dann ab und der Embryo entwickelt sich im Endosperm weiter. Bei der Keimung des Samens zeigt sich aber dann kein normal ausgebildetes Keimpflänzchen, wie es die nächsten Verwandten von Corydalis cava entwickeln, deren Keimlinge bei der Samenreife in normaler Weise ausgebildet waren, sondern ein anormal gestaltetes Pflänzchen, welches nur ein Keimblatt statt zweier besitzt. Aehnliches finden wir bei Ranunculus Ficaria.

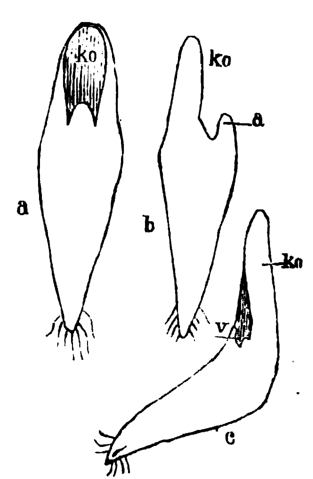
Es zeigt sich nun auch bei den Orchideen, und zwar in auffallender Weise, dass der Keimling sich nicht in normaler Weise weiter entwickelt, nicht so, wie er sich wahrscheinlich herangebildet hätte, wenn er weiter von der Mutterpflanze ernährt worden wäre.

Diese Thatsache wird uns schon entgegentreten, wenn wir die am höchsten entwickelten Orchideenkeimlinge ins Auge fassen, bei denen nur noch eine relativ kleine Anzahl normaler Zelltheilungen ausgeführt zu werden brauchte, um denselben zur normalen Form auszugestalten.

Verfolgen wir also den Keimling von Dendrochilum glumaceum, den wir schon oben erwähnten, mit Pfitzer weiter, wenn der Samen der Pflanze zur Keimung gelangt. Pfitzer beschreibt die Keimung der Samen wie folgt:

„Schon innerhalb der geschlossenen Kapsel waren die schlank spindelförmigen Embryonen (der langgestreckten Samen) namentlich an dem kleinzelligeren, zur Chalaza gewandten Ende lebhaft grün gefärbt. Schon einige Tage nach der Aussaat traten an dem blasseren zur Micropyle gekehrten Ende Saughaare auf, welche die dünne Samenschale, die den Embryo noch ganz umschloss, durchbrachen, während der entgegengesetzte, als Cotyledon zu betrachtende grüne Theil ebenfalls noch innerhalb der Testa eine farblose Epidermis mit Spaltöffnungen bildete. Indem dann dieses Ende wachsend aus der Testa hervortritt, nimmt es eine abgeplattete Gestalt an — sein Querschnitt wird

Fig. 8.



Keimlinge von Dendrochilum glumaceum Ldl. (nach Pfitzer). 60fach vergrössert. — *ko* Kotyledon. — *v* Vegetationspunkt.

planoconvex (Fig. 8 *a*, *b*, *c*). Während nun der mittlere Theil des Embryos ziemlich stark anschwillt, richtet sich das grüne, flache Ende senkrecht empor, so dass es bei vorher horizontal dem Substrat anliegenden Embryonen nun mit dem unteren blassen, Wurzelhaare bildenden Ende einen rechten Winkel bildet: die flache Seite liegt dabei vorn und hinten (Fig. 8, *c*). Wir haben eben jetzt den deutlich differenzirten Cotyledon vor uns, bis zur Spitze grün und mit Spaltöffnungen bedeckt — er nimmt in diesem Stadium etwa $^1/_3$ der Gesammtlänge des Embryos ein. An den ältesten mir vorliegenden, etwa 2 Monate alten Keimlingen ist er ungefähr 3mal länger als der liegende Theil und misst $1\,^1/_2$ mm.

Die Spitze des Cotyledons hat durchaus den Charakter des Dauergewebes, während an seiner Basis noch starke Zellbildung und Wachsthum stattfindet. Hier in dem Winkel zwischen Cotyledon und dem Rest des Embryos liegt auch der Herd der weiteren Neubildungen. Es erscheint hier dem Kotyledon gegenüber eine kleine, plasmareiche Hervorragung. Dieselbe ist stark von vorn nach hinten abgeplattet, von einem deutlichen Dermatogen überzogen und in ihrem schmälsten Durchmesser etwa 4, in ihrem breitesten 6—8 Grundgewebezellen stark. Sie ist das zweite, dem Kotyledon mit der Divergenz $^1/_2$ folgende Blatt. Zwischen beiden befindet sich noch eine sehr kleine, schwache Erhöhung, der Vegetationspunkt. Der Cotyledon ist in diesem, dem weitesten der beobachteten Stadien, an seiner Basis im Querschnitt concav convex — mit seiner concaven Seite umfasst er seitlich das zweite Blatt, welches auch bald Einkrümmung seiner Ränder nach innen zeigt. Leider starben die Keimlinge später ab, so dass die Entstehung der Knolle nicht verfolgt werden konnte."

Wir sehen also aus dieser Beschreibung, dass das obere Ende des relativ hoch entwickelten Keimlings sich noch ungefähr in gleicher Weise ausbildet, wie es sich in Verbindung mit der Mutterpflanze gestaltet haben würde. Anders scheint es sich mit dem entgegengesetzten Ende zu verhalten. Aus den Angaben Pfitzers ist allerdings nicht zu entnehmen, wie es sich hiermit bei Dendrochilum verhält, aber aus der Abbildung (Fig. 6, *D*) von Hofmeister, welche Irmisch von dem etwas weiter entwickelten Keimpflänzchen von Sobralia macrantha giebt (1, p. 82) lässt sich erkennen, dass auch bei diesen am höchsten ausgebildeten Keimpflanzen wahrscheinlich noch nicht einmal eine Anordnung der Zellen im Innern stattfindet, welche sich

als erster Schritt zur Anlage einer Wurzel deuten lässt. Eine Wurzel wird sicher nicht entwickelt, sondern der untere Theil des Embryo scheint nur die Zahl der Zellen wenig zu vermehren, dieselben aber sehr zu vergrössern, während vielleicht im oberen Theile des Embryo reichlichere Theilung neben Wachsthum der Zellen zur Verdickung und Vergrösserung des ganzen Embryo führt. Den Wurzelhaaren ähnliche Trichome werden von dem ganzen Keimpflänzchen auf seiner Unterseite erzeugt.

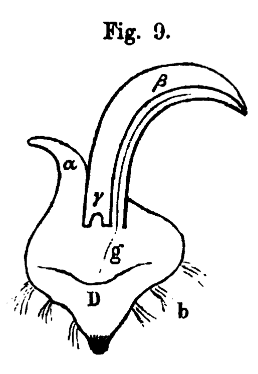
Irmisch hat den unteren Theil des Keimpflänzchens als Keimachse bezeichnet. Nach dem Gesagten ist das vom morphologischen Standpunkte aus ganz gerechtfertigt; denn für den Morphologen giebt es eigentlich nur Haare, Blätter, Achsen und Wurzeln, und wenn man sich entschliessen soll, zu welcher dieser drei Kategorien man dieses Gebilde rechnen will, so muss man es selbstverständlich zu den Achsen stellen. Vom phylogenetischen Standpunkte aus aber ist es nicht zweckmässig, das Gebilde eine Achse zu nennen; denn der untere Theil des rudimentären Keimlings ist (in seiner untersten oder auch höheren Region, das allein ist fraglich) vom phylogenetischen Standpunkte eine rudimentäre Wurzel. Um auch dieser Anschauung Rechnung zu tragen, wollen wir das Gebilde nicht Keimachse, sondern, mit einem morphologisch indifferenten Ausdrucke, Keimknöllchen nennen. Es wird dies um so zweckmässiger sein, als sich an der Bildung des Keimknöllchens bei anderen Orchideen der ganze rudimentäre Embryo zu betheiligen scheint.

Während es nämlich in dem eben beschriebenen Falle noch zur Ausbildung eines deutlichen Cotyledons kam, entwickeln Embryonen, welche auf einer niederen Stufe der Ausbildung in den Zustand der Reife eintreten, nach ihrer Trennung von der Mutterpflanze ihren oberen Theil nicht in der Richtung weiter, welche monocotyle Embryonen normaler Weise in dem Embryosack und in Verbindung mit der Mutterpflanze verfolgen, sondern die Ausbildung eines deutlich erkennbaren Cotyledon unterbleibt und der Vegetationspunkt rückt aus seiner seitlichen Lage mehr und mehr nach der Spitze des Embryo.

So ist es z. B. bei Laelia autumnalis und Epidendrum ciliare, deren Embryonen ihrer Ausbildung nach zwischen denen von Dendrochilum glumaceum und Phalaenopsis (Fig. 5) stehen.

Pfitzer (4, p. 122) sagt über die Keimung der Samen Folgendes: „Die Keimung verfolgte ich bei Laelia autumnalis und Epidendrum ciliare. Die auf feuchtes Fliesspapier gesäten Samen schwollen an,

Fig. 9.



Keimpflanze von Epidendrum nach Bildung der ersten drei Blätter, 13,5 mal vergrössert. Die Linie *D* scheidet den unteren, mit dichterem Zellinhalt versehenen Theil des Keimlings von dem durchsichtigeren oberen Theil; *g* das erste Gefässbündel.

die Schale zerriss und liess den inzwischen durch Wachsthum der oberen kleinzelligen Hälfte birnförmig gewordenen Keimling austreten. Das angeschwollene Ende wurde dann mit Ausnahme der äussersten Zellschicht, der Epidermis, durch Chlorophyllbildung grün, und es entstanden auf ihm Spaltöffnungen, während der entgegengesetzte, früher dem Embryoträger zugewandte Theil Wurzelhaare entwickelte, die die kleine Pflanze auf dem Substrat befestigten.

Nach drei Wochen waren die Embryonen fast kugelig geworden und hatten etwa 1 mm Durchmesser. Ihre Endfläche war schief abgestutzt und in der Mitte dieser schrägen Fläche erhob sich das erste Blättchen, welches den Vegetationspunkt rings umfasst und nur $^2/_3$ mm lang wird. Fig. 9 *b* stellt einen etwa 3 Monate alten Keimling im Längsschnitte dar, der schon ein zweites Blatt gebildet hat: man sieht da schon den Anfang des dritten Blattes *γ*. Die Keimlinge wuchsen nur sehr langsam fort und wurden später sehr von Algen u. s. w. überwuchert. Die grössten erreichten etwa 1 cm Höhe, zeigten aber noch keine Knollenbildung."

Hier wird also der ganze anfangs gestreckte Keimling bei weiterem Wachsthum kugelförmig und es scheint, als ginge in den oberen Theil ausser den paar grossen basalen Zellen des Embryo die ganze Zellmasse desselben ein. Es scheint übrigens noch eine Andeutung der seitlichen Entstehung des Vegetationspunktes vorhanden zu sein; denn derselbe entsteht auf der „Mitte der schrägen Endfläche". Vermuthlich verhält sich das letztere bei den Keimlingen von unseren sogleich zu besprechenden einheimischen Orchideen ähnlich.

Die Kenntniss der Keimentwickelung unserer einheimischen Orchideen ist leider noch ebenso mangelhaft wie die der exotischen. Die hauptsächlichste Lücke in der Kenntniss der Entwickelungsgeschichte des Keimpflänzchens unserer einheimischen Orchideen liegt zwischen dem Stadium des reifen Samens und dem Stadium, in welchem die Keimpflanze schon das erste Blättchen trägt. Diese

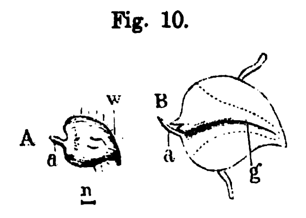
Lücke kann selbst die Kenntniss dieser Periode bei den Keimlingen der exotischen Formen kaum ausfüllen.

Alles, was wir über die Keimpflanzen unserer Orchideen wissen, verdanken wir Irmisch, und es wird am einfachsten sein, wenn wir hier möglichst wörtlich wiedergeben, was uns dieser Forscher über die Keimpflanzen der einheimischen, mit einfacher Knolle versehenen Orchideen mittheilt.

c. Die Keimpflanze von Orchis militaris Jacq. (1, p. 5).

Das jüngste Keimpflänzchen von Orchis militaris, welches Irmisch im October im Freien fand, war noch nicht 2 mm lang. Es hatte den Umfang eines umgekehrten niedrigen Kegels von verhältnissmässig breiter Basis — Fig. 10 —. Der zugespitzte Theil — *w* — war meist ein wenig, zuweilen kaum bemerklich gekrümmt, der obere Theil war verbreitert und stellte fast eine kreisförmige Ebene mit plötzlich sich nach unten abrundenden Rändern dar. Die Oberfläche war weiss. Fast überall hatten sich aus den Zellen der Oberfläche sehr zarte Papillen entwickelt, die oft länger als der Durchmesser der Keimpflanze selbst waren. Auf dem breiten Gipfel hatte sich ein kleines, noch haarfeines, ganz weisses Scheidenblättchen gebildet.

Fig. 10.



A Jüngstes Keimpflänzchen von Orchis militaris, welches Irmisch beobachtete. *n* dessen natürliche Grösse. — *w* Keimknöllchen. — *a* Knospe. — *B* Das Keimpflänzchen (Fig. *A*) im Durchschnitte.

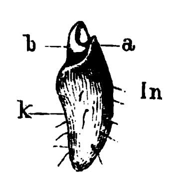
Das Blättchen stand mit seiner Rückseite dem Rande der Gipfelfläche des soliden Körpers der Keimpflanze näher, als mit seiner Scheidenseite.

Der anatomische Bau der ganzen Keimpflanze war sehr einfach. In der Mitte der Keimachse fand sich ein von einigen wenigen Spiral- oder Ringgefässen durchzogenes Gefässbündel (*g*, Fig. 10); auch in das erste Blättchen trat ein Gefässbündel ein; der übrige Theil des unteren Theils der Keimpflanze wurde von gewöhnlichem Parenchym gebildet; das Parenchym, welches die Oberfläche bildete, war aus etwas kleineren Zellen zusammengesetzt. In den Zellen zunächst um das Gefässbündel war ein zartkörniges Stärkemehl enthalten (in Fig. 10 *B* bezeichnen die punktirten Linien die Grenze der Zellen, welche noch vorherrschend mit Amylum gefüllt waren).

Wenn ein Analogieschluss auf Grundlage der früher beschriebenen Thatsachen gestattet ist, so erkennt man aus dieser von Irmisch ge-

gebenen Beschreibung des Keimpflänzchens von Orchis militaris, dass dasselbe trotz seiner Kleinheit schon ziemlich weit in der Entwickelung voran war. Es ist danach auch sehr wahrscheinlich, dass jüngere Stadien wenigstens eine seitliche Anlage des Vegetationspunktes erkennen lassen werden. Vielleicht ist sogar bei dem von Irmisch abgebildeten Keimpflänzchen, welches wahrscheinlich einer Epipactis-Art angehört (Fig. 11), das Blättchen *a* als rudimentäres Cotyledon zu deuten und *b* als das erste Scheidenblättchen. Vorkommenden Falls ist auf dieses Verhältniss zu achten. Aus der Beschreibung von Irmisch scheint mir ferner hervorzugehen, dass die Keimpflänzchen anfangs völlig als Saprophyten leben. Das folgt noch weiter aus der Angabe von Irmisch (p. 9, Anmerkung), dass die Keimpflänzchen sich am besten innerhalb des Bodens weiter entwickeln, und dass sie leicht absterben, wenn sie oben auf dem Boden liegen. Diese Thatsache ist für die phylogenetische Erklärung der Entstehung des rudimentären Embryo von Interesse.

Fig. 11.

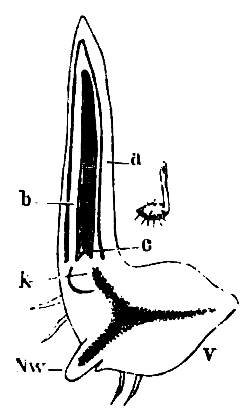


Keimpflänzchen einer Orchidee, wahrscheinlich von Epipactis, nach Irmisch Tf. I. Fig. 11. *n* natürliche Grösse des Keimpflänzchens.

Wir verfolgen nun unsere Keimpflanze mit Irmisch weiter.

Das ganze Gebilde, das Keimknöllchen und das Knöspchen, nimmt an Grösse zu; das Knöspchen entwickelt sich weiter, die Scheidenblätter strecken sich. Bald ist das Stadium der Fig. 12 erreicht. Wir erkennen in der Fig. 12 *v* in *a* das durchschnittene Scheidenblatt, *b* ist schon ein grünes Blättchen, ein Laubblättchen; *c* sind weitere Blättchen des Knöspchens. Ferner erkennen wir in *Nw* eine aus dem oberen Theile des Keimknöllchens hervorbrechende Nebenwurzel und in *k* die Anlage der ersten Knollenwurzel. Wir sehen ferner, dass sich die Achse des Knöspchens oder der obere Theil des Keimknöllchens noch etwas vertieft hat; der Vegetationspunkt liegt fast tiefer als die Insertionsfläche der beiden am weitesten entwickelten Blätter.

Fig. 12.



Keimpflänzchen von Orchis militaris, *n* in natürlicher Grösse, *v* durchschnitten und vergrössert.

Die Stelle, an welcher die erste Knollenwurzel auftritt, liegt unterhalb der Insertion des ersten Blattes.

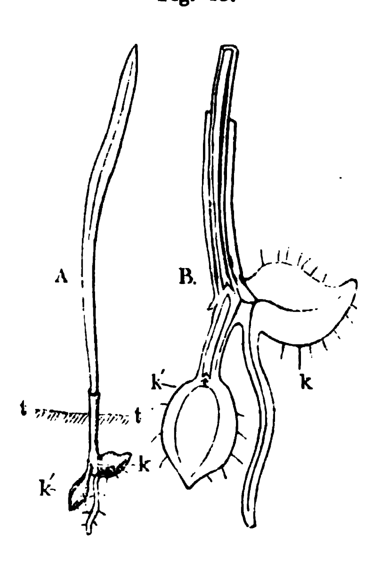
Die Knollenwurzel entsteht, wie die später zu beschreibende der blühreifen Pflanze, im Innern des Gewebes (endogen), durchbricht das Parenchym des Keimknöllchens und tritt nach aussen.

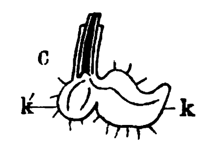
Soweit ist die Pflanze im Spätherbst entwickelt. Bis zum nächsten Frühjahr (Mitte Mai bis Ende Juni) sind dann folgende Veränderungen mit der Keimpflanze vor sich gegangen:

Das ganze Pflänzchen ist etwa 4—5 cm hoch geworden und steckt mit seinem unteren Theile schon ziemlich tief im Boden (Fig. 13 *A t*). Es trägt das grüne Laubblättchen, welches sich jetzt hoch über den Boden erhebt und gewöhnlich noch theilweise im Moose versteckt ist.

Die Knollenwurzel hat sich jetzt, wahrscheinlich in gleicher Weise, wie wir es an der blühreifen Pflanze finden werden, gestreckt und verdickt. In dem einfachsten, jedoch seltenen Falle hat sie, wie es Fig. 13 *C* zeigt, die Keimknolle *k* bei Seite geschoben und sich direkt unter das Knöspchen gestellt. Viel häufiger ist die Entwickelung eines hohlen Stieles, welcher die primäre Knospe sammt der Knollenwurzel tiefer in die Erde hineinschiebt.

Fig. 13.





Keimpflänzchen von Orchis militaris im Frühjahr des 2ten Jahres. *A* natürliche Grösse, *B* vergrössert und durchschnitten. *t*—*t* Oberfläche des Bodens.

Dieser Fall ist in Figur 13 *B* dargestellt. Man sieht, dass sich der schon vorher ein wenig vertiefte Achsentheil des Knöspchens jetzt durch Streckung des Internodiums zwischen der drittältesten und viertältesten Blattanlage noch weiter vertieft hat. Das Knöspchen *d* ist jetzt in die Tiefe des hohlen Stieles hinabgerückt und bildet mit der Knollenwurzel die erste Knolle.

Es ist nochmals hervorzuheben, dass es hier die primäre Achse und die primäre Knospe ist, welche an der Bildung der ersten Knolle theilnimmt, nicht etwa eine Seitenknospe aus der Achsel eines Blattes der primären Knospe des Keimpflänzchens.

Die Keimknolle enthält nur noch Spuren von Amylum. Die erste Knolle (*k'*) ist jetzt mit Amylum gefüllt. Sie wird von nur zwei Gefässbündeln durchzogen, welche von den Knöspchen aus nach der Spitze der Knollenwurzel verlaufen.

Die ganze Keimknolle, mit Ausnahme ihrer Terminalknospe, stirbt nun ab. Die neue Knolle, also die Knollenwurzel mit der darauf sitzenden primären Knospe bleibt übrig. Auch der hohle Stiel verwest.

Im Laufe des Winters und des nun folgenden zweiten Frühlings streckt sich in der Regel und in stärkerem oder geringerem Grade das Internodium zwischen dem ersten (äussersten) und zweiten Blättchen der Knospe und verdickt sich zugleich.

Dieses Internodium ist also massiv. Es wird von einem einfachen Gefässbündel durchzogen, an welches sich die Nebenwurzeln, die meist in der Zweizahl aus dem Achsenstücke hervorbrechen, ansetzen. Die neue Knollenwurzel entsteht in gleicher Weise, wie es oben beschrieben wurde, innerhalb des verdickten Achsenstückes; auch jetzt nimmt dann die primäre Knospe wiederum den Platz über der Knollenwurzel ein und bildet mit derselben wieder die neue Knolle.

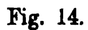
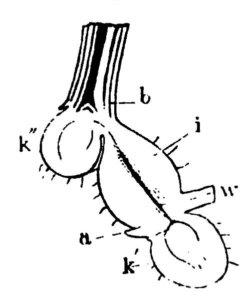


Fig. 14.



Keimpflanze von Orchis militaris im Juni des zweiten Jahres nach der Keimung. Etwa dreifach vergrössert.

In Fig. 14 ist der Durchschnitt einer Keimpflanze abgebildet, bei welcher das Internodium über dem äussersten Knospenblättchen *a* besonders stark gestreckt und verdickt ist, während die Knolle *k''* keinen Knollenstiel entwickelt hat. Wahrscheinlich hatte die Knolle zu tief im Boden gelegen, so dass die Pflanze die Knospe haben musste, um sie dem Lichte und der Luft näher zu bringen. *W* ist eine Nebenwurzel; *b* ist das zweite Blättchen der Knospe.

Der gleiche Entwickelungsgang kann sich noch einige Jahre hindurch wiederholen. Erstarkt jedoch die Knolle etwas mehr, so bleibt die Terminalknospe der Pflanze nicht mehr erhalten, sondern

eine axilläre Knospe übernimmt die Function der Terminalknospe und bildet mit einer sich verdickenden Nebenwurzel, die wir Knollenwurzel nennen wollen, die zur Ueberwinterung bestimmte Knolle; die letztere geht zu Grunde.

Dann verhält sich die junge Pflanze in Bezug auf die Knollenbildung genau so wie die blühreife Pflanze, welche wir weiter unten näher zu betrachten haben.

Um die auf unsere einheimischen knollenerzeugenden Orchideen bezüglichen Thatsachen nochmals kurz zusammenzufassen, verhält es sich also bei diesen folgendermaassen.

Die Embryonen stehen, wenn der Samen sich von der Mutterpflanze loslöst, auf einer niederen Entwickelungsstufe. Der endospermfreie Samen gelangt in den Boden und findet seine besten Existenzbedingungen, wenn er sich unterirdisch entwickeln kann. Das junge Keimpflänzchen ist farblos und lebt anfangs als Saprophyt. Es entwickelt keine Wurzel, sondern der ganze Keimling wandelt sich in ein Keimknöllchen um, welches ein achsenartiges Gebilde vorstellt. Dieses Keimknöllchen ist mit Saughärchen besetzt. Später erst ergrünen die jungen Blättchen der Terminalknospe und assimiliren. Es mag hier bemerkt sein, dass bei einer Orchidee, welche niemals Assimilationsorgane entwickelt, welche also als Saprophyt weiterlebt, bei Epipogium aphyllum, überhaupt niemals Wurzeln gebildet werden. Die Achse dieser Pflanze verdickt sich fleischig, entwickelt Saughärchen und setzt so das Geschäft des Keimknöllchens, die directe Aufnahme anorganischer und organischer Nahrung aus dem Boden, fort.

Weiter bildet sich nun unter dem primären Knöspchen, welches auf dem Keimknöllchen steht, eine Nebenwurzel, welche sich verdickt und mit der Terminalknospe zusammen das erste überwinternde Knöllchen bildet.

Hierzu ist zu bemerken, dass dieselbe Art und Weise der Knollenbildung aus primärer Terminalknospe und einer Seitenwurzel auch bei Ranunculus Ficaria vorkommt (16) und dass dort auch erst die späteren Knöllchen, ebenfalls wie bei Orchis, aus einer Achselknospe und einer Seitenwurzel hervorgehen. Bei Aconitum, welches wir früher (Bd. 219. S. 242) besprochen haben, verhält sich das Keimpflänzchen ganz anders; denn hier verdickt sich die primäre Wurzel des Keimpflänzchens, die Hauptwurzel, und überwintert zusammen mit dem Terminalknöspchen. Das nächstjährige Knöllchen ist dann allerdings wie die späteren von Orchis und Ranunculus aus einer Achselknospe

und einer Nebenwurzel aufgebaut. Wir gehen nun zur Besprechung der Knollenbildung und des Aufbaues der älteren, blühreifen Orchispflanze über, durch welche auch hier noch nicht völlig klar gelegte Punkte über die Knollenbildung in besseres Licht gestellt werden sollen.

(Fortsetzung folgt.)

Pharmacie bei den alten Culturvölkern.

Von Apotheker Dr. Berendes in Goslar a/Harz.

(Schluss.)

Die Gifte.

Einen hervorragenden Theil der indischen Medicin bildet die Toxicologie, die Lehre von den Giften und Gegengiften, ihr ist ein besonderes Buch „Kalpastana“ gewidmet. Der Arzt soll dahin streben, die Gifte, deren Wirkung und Gegenmittel genau kennen zu lernen, seiner besonderen Obhut ist das Leben des Königs anvertraut, daher eigene Aerzte in der königlichen Küche die Bereitung der Speisen überwachen und alle den täglichen Bedürfnissen und Gewohnheiten dienenden Gegenstände vor dem Gebrauche untersuchen müssen.[1] Er soll sich üben, den mit Vergiftungsgedanken Umgehenden durch sein äusseres Gebahren kennen zu lernen; ein solcher Mensch ist scheu, leicht verwirrt und kann auf an ihn gestellte Fragen nicht antworten, macht allerlei Bewegungen mit den Fingern, scharrt den Boden und möchte sich in denselben verkriechen, er hat eine fahle Gesichtsfarbe und fährt sich mit den Händen beständig durch die Haare u. s. w.

Susruta theilt die Gifte in zwei Hauptklassen, venena stabilia (Pflanzen und Metalle) und v. mobilia (thierische Gifte). Unter den erstern giebt es acht giftige Wurzeln, darunter die von Nerium odoratum, Alpinia Galanga; fünf giftige Blätter, zwölf giftige Früchte, darunter die von Menyanthes cristata, fünf giftige Blüthen, darunter die von Calamus Rotang, Piper nigrum, sieben giftige Rinden, Säfte und Extracte, drei giftige Milchpflanzen, darunter Euphorbium antiquorum, dreizehn giftige Zwiebeln, darunter die von Nymphaea alba und zwei giftige Metalle, die Asche von Phenasma und das gelbe Arsen. Das animalische Gift venenum mobile classificirt er nach dem Sitze in sechszehn Abtheilungen; er nennt den Blick (bei den reissenden Thiere), den Athem (Hauch), die Zähne, Klauen, den Harn, die Excremente, den männlichen und weiblichen Samen (nament-

---

1) Hessler, l. c. pag. 211 sqq.

lich der Mäuse), die Scheeren (der Skorpione und Krebse), den flatus ventris, den anus, die Knochen und die Galle. Unter den giftigen Thieren sind fast alle Gattungen vertreten, am zahlreichsten aber die Schlangen. Fussfällig, heisst es, flehete Susruta den Dhavantari, den grossen Weisen, um Erkenntniss der Zahl und Eintheilung der Schlangen, der Zeichen und Kenntniss ihrer Bisse. Es giebt unzählige Schlangen, war die Antwort. Vasukis (der brillantene) ist der oberste König, dann Takshakas (der Zerfleischer) und die übrigen die Erde unterhaltenden Herscherschlangen u. s. w." [1]

Die Mittel sind zunächst Ausschneiden und Ausbrennen der Wunde, Auflegen von Sapindus Saponaria und Blutentziehung, weiter Brech- und Abführmittel. In den meisten Fällen werden specifische, das Gift zersetzende Mittel angeführt; an erster Stelle wird geschmolzene Butter „Ghee" genannt mit Honig, Reis, Süssholz, gegohrenem Reisswasser, Milch und mehreren Pfefferarten. Ein unfehlbares Mittel ist folgende Composition, welche den Namen victor invictus führt: Embelia Ribes, Cysampelos hexandra, drei Myrobalanen, Kümmel, Asa foetida, Chakra, langer und schwarzer Pfeffer, Ingwer, alle Salzsorten (d. h. Steinsalz, Seesalz u. s. w.) und Plumbago zeylanica werden mit Honig gemischt, in ein Stierhorn gegeben und mit einem Deckel von Horn verschlossen fünfzehn Tage lang aufbewahrt. Es zerstört jegliches Gift. [2] Eine andere Mischung führt den Namen Garudas und dient gegen Schlangengift. Taurus macht alle Gifte unwirksam. Streng warnt Susrata bei Vergiftungen vor dem Genuss von Sesamöl, Wein und dem Safte der Früchte von Zizyphus Jujuba, empfiehlt dagegen die Musik, besonders wenn die Instrumente mit Heilkräutern bestrichen sind. [3] Gegen den Biss des tollen Hundes wendet er folgende Composition an: Aus der Wurzel von Sarapankha, Reismehl, Datura fastuosa und Reiswasser wird ein Kuchen geformt und in Blätter von Datura Metel eingeschlagen. Hiervon soll der Gebissene essen, der Arzt soll ihn baden und ein Opfer bringen aus Milch, Oelsatz und Fleisch unter dem Bittgebet: „O Herr der rasenden Hunde, Jaksha, o Herr der Schaar der Hunde, befreie mich schleunigst von dem Gifte des tollen Hundes". [4]

1) Hessler l. c. pag. 222.
2) Idem l. c. pag. 232.
3) Idem l. c. pag. 228 und 220.
4) Idem l. c. pag. 236.

Eine besondere Specialität Indiens sind die Giftmädchen (puellae veneficae), Frauen, die mit Gift genährt sind und durch ihren Umgang und ihre Berührung tödten. Susruta sagt, dass ein Mann nach dem Verkehr mit einem solchen Mädchen alle fünf Sinne verlieren könne; besonders schärft er den Aerzten ein, den König vor ihnen zu hüten.[1] Steinschneider (die toxicologischen Schriften der Araber bis Ende des XIII. Jahrh.) führt eine Stelle aus dem Hawi des Rhazes (XX. 2. f. 413) an, wo ihrer gleichfalls Erwähnung gethan wird: Aethiopes (Inder) quando volunt occidere principes, nutriunt puellas veneno ..... et earum saliva perimit gallinas et alia animalia et muscae fugiunt eas.

Arzneiformen und Gewichte.

Die alten Hinduärzte bereiteten die Arzneien selbst und besorgten auch deren Anwendung. Sie fertigten sie theils zum sofortigen Gebrauche an, theils hielten sie dieselben vorräthig und hatten zu diesem Zweck besondere Räume, in denen die Medikamente nach Klassen abgetheilt und geordnet, „vorschriftsmässig" aufbewahrt wurden; die einfachen Mittel getrennt von den zusammengesetzten und den Mischungen.[2] Darum verlangt Susruta, dass das Haus des Arztes vor Rauch, Regen, Wind und Feuchtigkeit geschützt sei.[3] Auch giebt er Anweisungen über die Zeit und Art des Einsammelns der Arzneimittel und über den Standort, von welchem sie genommen werden sollen.[4]

Für die innerliche Anwendung der Mittel bedienten sie sich der Abkochung. Infusion und Maceration „Srutha, Kashaim, Pandaha" mittelst Wasser und Oel. Bei der ersten wird gewöhnlich ein Theil Species auf vier Theile Wasser genommen; auf den vierten Theil eingekocht heisst es eine infusio coquenda.[5] Beim Behandeln mit Oel ist das Verhältniss etwas anders. Ingredienzen, welche nach dem Kochen noch zugesetzt werden sollen, wie Honig, Ingwer, Salz, heissen Tailam. Weitere Formen sind: das Electuarium „Leham", das aus einer concentrirten Abkochung gepulverter Substanzen mit Oel oder geklärter Butter und Zucker oder Honig be-

1) Hessler II. pag. 211.

2) Nach dem muthmaasslichen Alter des Ayur-Veda stiessen wir hier auf die ersten ärztlichen Hausapotheken.

3) Idem l. c. pag. 96.

4) Idem l. c. pag. 89.

5) Idem l. c. II. pag. 164.

reitet wurde (Royle), und das Pulver, von dem sie mehrere Grade der Feinheit kannten. Susarta unterscheidet ein pulvis, pulvis subtilis und subtilissimus. Ferner Syrupe, Tränke (potiones) und Säfte, letztere werden besonders aus frischen Kräutern bereitet und heissen „Rasaha".

Behufs äusserlicher Anwendung hatten die Inder die Salben, unguenta; nach der Consistenz sind sie dreifach: das Liniment ist kalt, dünn und nicht austrocknend, das Malagma, kalt oder warm, fest und etwas austrocknend, in der Mitte zwischen beiden steht das eigentliche unguentum.[1] Die Salben bestanden meist aus Pflanzenstoffen, die entweder für sich (wahrscheinlich gequetscht) aufgelegt oder gepulvert mit Butter gemischt wurden. Hierher gehört auch das sedimentum oleosum („Gummi benzoicum, Aquilaria ovata, Curcuma longa, Pinus Devadaru, Panicum italicum et Symplosos racemosa in oleo Sesami conjungenda sunt.")[2], es hatte eine zusammenziehende, die Wunden reinigende Wirkung. Die Pflaster, emplastra, bestanden aus Harzmischungen; so wird für Geschwüre ein solches angegeben aus Terpenthin, Harz der Shorea robusta, Pinus longifolia und Pinus Deradam, endlich Collyrien, Räucherungen, Niesemittel und Klystiere.

Um Schweiss zu erregen, bedienten sich die Inder der feuchten Wärme; sie wurde durch Uebergiessen von glühenden Steinen oder Eisen mit Wasser, in dem Arzneisubstanzen enthalten waren, erzeugt oder durch Bährungen oder durch direkte Application der warmen Dämpfe mittelst eines Rohres aus grünem Holze, das in Form eines Elephantenrüssels gebogen und in der seitlichen Oeffnung eines Kochgefässes befestigt wurde. Zum selben Zwecke wandten sie Salbungen, inuctiones, an, indem der Patient in ein mit Arzneisubstanzen bestrichenes Leintuch gewickelt wurde, oder endlich Bäder, aus wässerigen oder öligen Flüssigkeiten hergestellt.[3]

Das Abwägen und Abmessen geschah theils nach dem Augen- bezw. Griffmass (eine Handvoll pugillus „Kanda", oder soviel man mit den Fingerspitzen greifen kann)[4], theils nach bestimmten Gewichten, die auf dem Duodecimalsystem beruheten. Für Flüssigkeiten galt das doppelte Gewicht der trockenen Substanzen.

---

1) Hessler I. pag. 43.
2) Idem l. c. pag. 88.
3) Idem l. c. II. 168, 169.
4) Idem l. c. II. pag. 160.

	Bhara	Drona	Tula	Adhaka	Prastha	Kudava	Prasrita	Pala (Vila)	Sukti	Karsha (Akha Suvarna)	Dharana	Masha
1 Masha . .												1
1 Dharana .											1	$6\,^{2}/_{5}$
1 Karsha . .										1	$2\,^{1}/_{2}$	16
1 Sukti . .									1	2	5	32
1 Pala . .								1	2	4	10	64
1 Prasrita .							1	2	4	8	20	128
1 Kudava .						1	2	4	8	16	40	256
1 Prastha .					1	4	8	16	32	64	160	1024
1 Adhaka .				1	4	16	32	64	128	256	640	4096
1 Tula . .			1	$1\,^{9}/_{16}$	$6\,^{1}/_{4}$	25	50	100	200	400	1000	6400
1 Drona . .		1	$2\,^{14}/_{25}$	4	16	64	128	256	512	1024	2560	16384
1 Bhara . .	1	$7\,^{13}/_{16}$	20	$31\,^{1}/_{4}$	125	500	1000	2000	4000	8000	20000	128000

Die kleinste Gewichtsbezeichnung bei den Indern war der Masha, er ist gleich zwölf Reiskörnern und entspricht etwa 17 Gran des früheren oder (nicht genau) einem Gramm des heutigen Medizinalgewichts.

Susruta bedient sich folgender, von Hessler zusammengestellter Gewichte: (Siehe Tabelle pag. 204.)

Dieselben entsprechen unseren Medizinalgewichten etwa in folgender Art:

	Duodecimalsystem					
	Pfund (12 Unzen)	Unze (8 Drachmen)	Drachme	Skrupel	Gran	Gramm
1 Masha . .					17	1
1 Dharana .			1	2	8 4/5	6,74
1 Karsha . .			4	1	12	16,90
1 Sukti . .		1	1	—	4	34
1 Pala . . .		2	2	—	8	68
1 Prasrita .		4	4	—	16	136
1 Kudava . .		9	—	1	12	272
1 Prastha . .	3	—	2	—	8	1088
1 Adhaka . .	12	1	—	1	12	4952
1 Tula . . .	18	10	5	1	—	6512
1 Drona . .	48	4	2	—	8	17308
1 Bhara . .	377	9	2	2	—	136000

Einen mächtigen Einfluss auf die Cultur des indischen Volkes übte die im Jahre 630 vor Christi eingeführte neue Religion, der Buddhismus aus. In schroffem Gegenstaze zu der sinnlich phantastischen, nur in übernatürlichen Träumereien schwärmenden Götterlehre der Brahminen lenkte derselbe den Geist des Menschen mit strenger Ascese mehr auf sich selbst zurück und gab so dem ganzen Wesen des Menschen eine mehr natürliche Richtung. In der Verachtung der weltlichen Dinge suchten die Buddhisten durch Frömmigkeit, freiwillige Armuth, Einführung der Monogamie und höhere Achtung des Weibes das Menschengeschlecht zu veredeln und einer höheren Bestimmung zuzuführen. Sie verwandten grosse Sorgfalt auf einen geordneten Unterricht der Jugend, auch in der Medizin, ihre Priester übersetzten die Sanskritwerke in andere Sprachen (die Tamul- und tibetanische) und legten, um die Noth und das Elend ihrer Mit-

menschen zu lindern, Klöster und Krankenhäuser an, welche letzteren sie mit Aerzten und Heilmitteln reichlich versahen.

Bei dem damaligen Auslande standen die indischen Aerzte (magi oder philosophi) in hoher Achtung und zahlreiche Stellen der griechischen und lateinischen Klassiker rühmen ihre Arzeneien und deren Vorschriften. Ktesias, ein griechischer Gelehrter, der um das Jahr 416 vor Christi als Arzt siebenzehn Jahre in persischen Diensten war, erwähnt in einem Berichte über Indien eine Salbe der Inder, die den allerschönsten Geruch habe, der fünf Meilen weit zu bemerken sei, sie werde bereitet aus dem Holze eines cedernartigen Baumes und Karpion (*κάρπιον*) genannt.[1] Sowohl Dioskorides, der sein Werk *ὑλικά*,[2] die bedeutendste Pharmacologie des Alterthums, im Jahre 77 vor Christi schrieb, als auch Galen (um die Mitte des 2. Jahrh. nach Christi) erwähnen indische Arzeneimittel und Zusammensetzungen, z. B. ein indicum Tharsei chirurgi emplastrum: Cerae, resinae frictae, picis aridae, bituminis liquidi Zacynthii singulorum libr. II, cerussae, aeruginis, chalcitidis, misyos peregrini, melanteriae,[3] aluminis scissilis et rotundi, malicorii, rhei, thuris singulorum silibram[4], aceti quantum sufficit, auch Collyrium indicum aerianum genannt und ein Indicum basilicon inscriptum „Lapis indicus".[5] Aëtius von Amida, der fast ein ganzes Buch auf die Beschreibung der Pflaster verwendet, erwähnt gleichfalls ein collyrium indicum, das Sandarach (Schwefelarsen) enthält und sagt, die presbyteri indici bereiteten ein „pharmacum ad calculos, quod itidem externum lapides in grumos resolvere posse quidam ajunt". Plinius, der in seinen Berichten über Land und Leute viel Wunderliches erzählt, spricht häufig über die Anwendung indischer Heilmittel, ja er eifert sogar gegen dieselbe: „Arabia atque India in medio aestimantur, ulcerique parvo medicina a rubro mari imputatur"[6] Vor allen aber giebt Theophrast Aufschluss über den Bezug indischer Droguen und Arzeneimittel.[7]

---

1) Xenoph. anab. I. 8.
2) *τὰ τῶν ὑλικῶν βίβλια*, de materia medica.
3) Kupferverbindungen.
4) Semilibra, ein halbes Pfund.
5) Galen (ed. Kühn) tom. XII. pag. 780, 782, XIII. pag. 741.
6) Plin. hist. nat. XXIV. 1, (1.)
7) Theophr. hist. plant. IX. 7 a. a. O.

Die Medicin hatte und behielt aber ihren empirisch-theurgischen Charakter: die Anwendung der Heilmittel stützte sich auf die Erfahrung, der Erfolg lag in dem Willen der Götter. Erst im Anfange der christlichen Zeitrechnung, als durch die griechischen Einflüsse belebt, in den Nachbarreichen die Wissenschaften, darunter besonders die Medizin emporblüheten, finden wir auch unter den Indern dieselbe systematisch ausgebildet und betrieben. So lebten und schrieben in den nächsten Jahren vor Muhamed (genaue Zeitangaben fehlen) Katkah, einer der gelehrtesten indischen Weisen. Er kannte die Wirkungen und Kräfte der Heilmittel und die physischen Anlagen und Eigenthümlichkeiten der Geschöpfe. Unter seinen Werken befindet sich ein Liber de medicina.

Sandschahl war ein in der Medizin und Astronomie gleich erfahrener indischer Gelehrter.

Schanak, ein Arzt mit bedeutender Praxis, schrieb ein Werk De venenio in fünf Abhandlungen, das später von dem Arzt Makah in die persische Sprache übersetzt wurde, und eine Ars veterinaria.

Dschuder, ein gelehrter Arzt und Schriftsteller, Radschah, Sofah, Dahir, Anker, Zenkal, Dscheher, Andi, Dschadi, sie haben medicinische Abhandlungen geschrieben, die zum Theil ins Griechische und Arabische übersetzt sind, so Nidana, über die Symptome von 400 Krankheiten und wie sie ohne Mittel zu erkennen sind; de medicamentorum viribus; explicatio nominum plantarum officinalium nominibus usitatis; liber de saccharo. etc. (Wüstenfeld).

Zum Schluss noch einige Worte über das Alter unseres Ayur-Veda.

Betreffs der Zeit der Abfassung stehen sich die Ansichten der Sanskritgelehrten direkt gegenüber, ihre Meinungen darüber gehen um mehr als 2000 Jahre auseinander. Hessler, der verdienstvolle Uebersetzer des Susruta hielt die indischen Sagen für verbürgte Geschichte und behauptet, dass derselbe mindestens 1000 Jahre vor Christi geschrieben sei. Wilson dagegen, einer der gründlichsten Kenner des indischen Alterthums und der erste, der sich mit der Frage nach dem Alter des Buches eingehend beschäftigt hat, setzt die Abfassung des Werkes in das neunte oder zehnte Jahrhundert unserer Zeitrechnung, weil die Purana, indischen Fabeln, welche dasselbe erwähnen, so hoch hinaufreichen. „Es ist ohne Zweifel, sagt er, von hohem Alter; aber es ist nicht leicht, über sein wirkliches Alter eine Vermuthung zu stellen ausser der, dass es nicht

das ungeheure Alter haben kann, welche die hindusche Fabel ihm beigelegt; es genügt zu wissen, dass es das älteste Werk über den Gegenstand ist mit Ausnahme dessen von Charaka, welches die Hindus besitzen". [1] Hierzu bemerkt Royle: „Das einzige unmittelbare Zeugniss, welches wir über die Zeitbestimmung des Werkes von Charaka und Susruta besitzen, ist das von Professor Wilson, welcher angiebt, dass nach ihrer Erwähnung in den Puranas das IX. oder X. Jahrhundert die weiteste Grenze für unsere Vermuthung jetzt sei, während die Schreibart der Autoren nicht nur, sondern der Umstand, dass sie die Heroen der Fabeln wurden, ein viel älteres Zeitalter verrathen". [2] Royle scheint offenbar Wilsons Zeitbestimmung für vorchristlich genommen zu haben; indess weist Stenzler [3] nach, dass Wilson die Zeit nach Christus gemeint habe. Derselbe [4] setzt die Abfassung des Susruta unter Würdigung der Sprache und des Versmaasses in das achte Jahrhundert nach Christus; doch bemerkt er, dass es später nicht geschrieben sein könne, weil es nach Ibn Oseibiah durch Josia Ben Chaled (gest. im Anfange des IX. Jahrh.) in das Arabische übersetzt sei. [5]

Lassen [6] datirt es aus der Zeit von 543—557 vor Chr. — es ist dies die zweite Periode der Sanskritliteratur und in diese wird die Redaktion des Werkes gleichfalls von den indischen Literaturhistorikern verwiesen — ebenfalls nach der Sprache und den Versen; er nimmt überhaupt an, dass um diese Zeit die indische Medizin entstanden sei. Letzteres dürfte doch wohl irrig sein; denn ehe ein Buch von so reichhaltigem und hochwichtigen Inhalt zur Abfassung gelangt, muss der Gegenstand schon lange Zeit hin, ja Generationen hindurch allmählich vorbereitet und weiter und weiter durchgebildet sein.

Meyer glaubt in der Form des Dialogs einen Grund zu finden, das Alter des Buches nicht so hoch annehmen zu können, indem erst später die Meinung sich herausgebildet habe, Susruta sei der

---

1) Cfr. Royle, S. 54, Meyer III. S. 6.

2) Royle, S. 63.

3) Janus, herausgegeben von Henschel I, S. 448.

4) l. c. S. 441 ff.

5) ...... dein ex libro Susrud, in quo signa membrorum eorumque curationes et remedia traduntur decem libris, quem Josia Ben Chaled commentariis illustravit. (Dietz anelect. med. pag. 120.)

6) Indische Alterthumskunde II, S. 551 ff.

wirkliche und eigentliche Verfasser, während einem ungenannten Dritten die Autorschaft zukomme. Ueberhaupt, sagt er, scheine es die Sitte der Inder gewesen zu sein, medicinische Werke nach alten sagenhaften Aerzten zu benennen.

Wenn nach allem diesen ich der Ansicht Lassen's beistimme, und die Abfassung des Susruta in die Mitte des fünften Jahrhunderts vor Chr. setze, so möchte ich den Grund aus der Sache selbst nehmen. Im Susruta und den Büchern des grossen Hippokrates finden sich nämlich solche Uebereinstimmungen, dass es unzweifelhaft erscheint, der Eine habe aus dem Andern geschöpft. Im ersten Buche Susrutas pag. 81 heisst es: A medico agnotum curante vitae duratio primum circumspiciatur. Existente autem vitae duratione morbum, anni tempus, ignem organicum (Körpertemperatur?), aetatem, corpus, robur, mentem, proprietatem, naturam, remedium et regiones cercumspiciat. Dieselben Ausdrücke gebraucht der grosse koische Arzt († 377 v. Chr.)[1] da, wo er von der Prognostik handelt, von der Haeser[2] sagt, dass sie der Kern des ärztlichen Wissens, das wesentlichste Ergebniss der organischen Anschauungsweise in der koischen Schule ist.

Ferner heisst es in demselben Buche Susrutas pag. 23 vom Feuer: „quod (ignis) morbos medicamentis scalpellis et lexivio causatico insanabiles sanat, weil es (das Feuer) die Krankheiten heilt, welche durch das Messer und Aetzmittel nicht geheilt werden können.“ Was anders sagt Hippokrates in dem bekannten Ausspruch: Quaecunque non sanant medicamenta, ea ferrum sanat, quae ferrum non sanat, ea ignis sanat.[3]

Dieselbe Uebereinstimmung herrscht bei beiden da, wo sie über die Erziehung und den Anstand, über das Benehmen des Arztes ausser dem Hause und das Auftreten am Krankenbette Vorschriften geben, (Susaruta I. und Hippokrates de medico). Sicher ist nun aber anzunehmen, dass nicht Susruta die hippokratischen Werke benutzt hat, sondern umgekehrt, dass Hippokrates die Lehren der alten Hinduweisen in den Asklepiadeen vorgefunden hat.

---

1) Hippocr. Aphorism. III. IV.
2) Haeser, Gesch. d. Medicin I. S. 55.
3) Hippocr. Aphorism. VIII. 6.

Die Regelung und Controle des Handels mit Kunst- und Mischbutter.

Von Alexander Müller in Berlin.

Nachdem die Fabrikation von Kunstbutter eine derartige Ausdehnung gewonnen hat, dass sie in allen civilisirten Ländern der reinen Kuhbutter eine schmerzlich fühlbare Concurrenz macht, erhebt sich aus den Kreisen der Milchwirthe und Consumenten eine allgemeine Agitation dagegen. Von vielen Seiten erstrebte man die vollständige Vernichtung der neuen Industrie, doch klären sich die Ansichten immer mehr dahin, dass die Herstellung eines billigen und schmackhaften Surrogats für die theurere Naturbutter nach der im Auftrag Napoleons III. von Mège-Mouriés ausgearbeiteten Methode volkswirthschaftlich durchaus unanfechtbar ist, und dass man nur die Benutzung unpassender Rohfette, sowie vor allem dem unreellen, auf Täuschung der Consumenten bedachten Handel mit Kunstbutter energisch entgegentreten müsse. In diesem Sinne sind neuerdings wiederholte Petitionen an die Staatsregierungen gerichtet worden und steht demgemäss laut officieller Erklärung binnen Kurzem seitens des deutschen Bundesrathes eine Gesetzesvorlage an den Reichstag bevor.

Eigenthümlicher Weise scheinen die meisten Petenten die Mischbutter mit einem ganz anderen Maassstab messen zu wollen, als die Kunstbutter; die Herstellung und der Handel mit ersterer soll durchaus verboten, für letztere nur so geregelt werden, dass Täuschungen möglichst vermieden, bezügl. streng bestraft werden — doch nur aus dem einzigen Grunde, weil die Wissenschaft zur Zeit noch nicht so befähigt ist, den Handel mit Mischbutter wie denjenigen mit Kunstbutter zu controliren! Ich fürchte, es wird unmöglich sein, beiderlei Surrogate juristisch so zu definiren, dass danach der Strafrichter entscheiden kann. Kunstbutter und Mischbutter unterscheiden sich gegenwärtig nur nach der mechanischen Seite ihrer Herstellung, nicht nach der Qualität ihrer Bestandtheile, und nach der quantitativen Zusammensetzung ist entschieden die mehr angefeindete Mischbutter der Kunstbutter überlegen.

Kunstbutter bereitet man dadurch, dass man eine wässerige Emulsion des gewählten pflanzlichen oder thierischen Surrogatfettes, also einen künstlichen Rahm mit Kuhmilch zusammen lege artis buttert; zur Mischbutter arbeitet man das betreffende Surrogatfett direct in einem Mischapparat, auf einem Butterknetbrett u. s. w. direct

mit einer beliebigen Menge reiner Kuhbutter zusammen, und gegenwärtig ist die Mischbutter wesentlich reicher an Butterfett, als die Kunstbutter. Sollte das Zusammenkneten von fertiger Butter und einem Surrogatfett aus einem mir unerfindlichen Grunde verboten werden, nun so hindert nichts, dass man eine procentisch absolut gleichwerthige Mischbutter dadurch herstellt, dass man den bei der Kunstbutter erwähnten Kunstrahm mit der nöthigen Menge Naturrahm zusammen buttert oder in den Kunstrahm vor dem Buttern eine gewisse Menge vorsichtig geschmolzene Naturbutter einrührt.

Einen principiellen Unterschied zwischen Kunstbutter und Mischbutter giebt es nicht; für den Consumenten ist im Gegentheil die Mischbutter durchschnittlich vorzuziehen und für die breiten Schichten der Bevölkerung gewährt sie die Möglichkeit, um ein Billiges ein feinschmeckendes Buttersurrogat zu gewinnen, von dem ein nachtheiliger sanitärer Einfluss auf Erwachsene mit gesunder Verdauung schwerlich wird nachgewiesen werden können.

Vom gewerblichen Standpunkt aus verhält es sich mit der Fabrikation von Mischbutter ganz wie mit Herstellung von halbwollenen, halbseidenen, halbleinenen Geweben u. s. w. Wenn solche Producte unter einem ihrer Natur entsprechenden Namen gehandelt werden, ist nichts dagegen zu thun, am allerwenigsten, nachdem schon die Industrie solcher gemischter Waaren sich einigermassen entwickelt hat. Sollten die gesetzgeberischen Factoren in Deutschland wirklich die Mischbutter verbieten wollen, so müssten meines Erachtens die bestehenden Fabriken expropriirt werden.

Durch die derzeitige Schwierigkeit, den Handel mit Mischbutter zu controliren, dürfte ein absolutes Verbot am allerwenigsten zu rechtfertigen sein. Wie weit die analytischen Methoden noch vervollkommnet werden könnten, lässt sich gar nicht absehen. Seitdem das Bedürfniss erkannt ist, kommen immer neue Verbesserungsvorschläge zur Discussion.

Meinerseits möchte ich glauben, dass die Dialyse oder Osmose ein schätzenswerthes Hilfsmittel der Butterfettcontrole abgebe; da es wohl keinem Zweifel unterliegt, dass die wesentlichen Bestandtheile der Kuhbutter, die Glycerinverbindungen der flüchtigen Fettsäuren, der eigentlichen „Butter"säuren, sehr viel schneller diffundiren, als diejenigen von Palmitinsäure oder Oleïnsäure und verwandten Säuren mit sehr viel höherem Moleculargewicht. Statt der natürlichen Fette könnte man auch die daraus gewonnenen Seifen oder fetten Säuren

dialysiren. Dabei ist es nicht nöthig, die Dialyse bis zur Erschöpfung des dyalitischen Objectes fortzusetzen, sondern nur bis das osmotische Gleichgewicht für ein gegebenes Quantum Lösungsmittel innerhalb und ausserhalb des Dialysators nahezu erreicht ist, was meist binnen 24 Stunden geschehen wird.

Noch aussichtsvoller erscheint mir die Anwendung des Abbe'schen Refractometers, mit dem ich durch die optische Werkstatt von Franz Schmidt und Haensch in Berlin bekannt geworden bin und der in höchst einfacher Weise den Brechungscoëfficienten der verschiedenen Flüssigkeiten zu bestimmen gestattet. Da es keinem Zweifel unterliegt, dass die charakteristischen Fette der reinen Butter, die Glyceride der genannten niedrigen Fettsäuren, einen wesentlich niedrigeren Brechungscoëfficienten besitzen, als die Glyceride mit höherem Moleculargewicht, so würde ich für die Butterprüfung mittelst Refractometer folgenden Weg einschlagen.

Man hält eine gewogene Menge (einige Gramm) der zu untersuchenden, bei 40° C. ausgelassenen Butter eine bestimmte Zeit zur Krystallisation bei bestimmter Temperatur (z. B. 17½° C.), presst sie dann bei derselben Temperatur unter zunehmendem Druck zwischen wasserfreiem Filtrirpapier aus und wägt den Pressrückstand; das in das Papier eingedrungene Butteröl extrahirt man mittelst Alkohol- oder Petroleumäther und befreit es dann wieder durch Verdunstung von dem Lösungsmittel. Ein einziges Tröpfchen des Butteröls genügt sodann, um im Refractometer zu erfahren, ob der Brechungscoëfficient mit demjenigen reinen oder gemischten Butteröls — unter Berücksichtigung des abgepressten Oelquamtums – übereinstimmt oder nicht.

Vielleicht entschliesst sich eine oder die andere Controlstation oder milchwirthschaftliche Versuchsstation, in den angedeuteten Richtungen zu experimentiren — denn zur Bekämpfung des unreellen Butterhandels bedarf es vor Allem einer wirksamen Controle!

Neben der Controle des Butterhandels sollte aber auch diejenige des Käsehandels nicht vernachlässigt werden. Die Untersuchung des Kunstkäses, d. h. des aus süsser Magermilch durch Zusatz eines emulsionirten Surrogatfettes erzeugten Fettkäses, wird sich allerdings etwas umständlicher als die der Kunstbutter gestalten, aber im Ganzen doch vielleicht sicherere Resultate liefern, weil es sich fast ausnahmslos um bedeutende Mengen fremdartigen Fettes relativ zu dem Butterfett der meist durch Centrifugalkraft stark ausgerahmten Mager-

milch handelt. In der Januarsitzung des Deutschen Landwirthschaftsrathes, worin über Maassregeln gegen die Kunstbutter verhandelt wurde, berichtete Professor O. May aus München, dass der bayrische landwirthschaftliche Verein wie gegen die Kunstbutter, so gegen den Kunstkäse vorgehen wolle, doch liess der Deutsche Landwirthschaftsrath diese Anregung unbeachtet.

Bemerkungen über Spirit. Aether. nitrosi.

Von Sigism. Feldhaus in Münster in Westphalen.

In dem Januarheft dieser Zeitschrift wird unter den Arbeiten der Pharmakopöe-Commission eine neue Vorschrift für die Bereitung des Spir. Aeth. nitros. mitgetheilt. Die beigegebenen Ausführungen brachten mir meine Arbeiten über diesen Gegenstand wieder ins Gedächtniss, welche ich vor fünf und zwanzig Jahren mit den bescheidenen Hülfsmitteln einer Landapotheke unternommen und deren Ergebnisse ich in zwei Abhandlungen veröffentlicht habe, Archiv der Pharm. 1860, Bd. 152, Seite 34—41 und Seite 278—309.

In der ersten Abhandlung habe ich die volumetrische Bestimmung der salpetrigen Säure und des Aethylnitrits mittelst Kaliumpermanganat mitgetheilt und diese Methode in Fresenius' Zeitschrift Bd. 1. Seite 426 ausführlicher begründet. So viel mir bekannt geworden, was dies der erste Versuch das Aethylnitrit quantitativ zu bestimmen und wenn auch bei dem Spir. Aether. nitros. keine absolut genauen Resultate erlangt werden können, brauchbar ist die Methode noch heute.

In der zweiten Abhandlung habe ich durch Versuche zu zeigen gesucht, dass durch Destillation von Alkohol und Salpetersäure Präparate erhalten werden, welche Aetherverbindungen und Alkohol in nicht constanten Mengen enthalten. Die Quantitäten der angewandten Substanzen, sowie die ungleiche Dauer der Destillationen werden immer Einfluss auf den Gehalt des Präparats haben. Auch die nach der Blak'schen Methode erhaltene Naphta nitri ist nicht von constanter Zusammensetzung. Ich schlug deshalb vor, unter Vernachlässigung der nicht erheblichen, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol entstehenden Mengen Ameisensäureäther, Aldehyd etc. den Spir. Aeth. nitros. aus 8 Th. Aethylnitrit, 2 Th. Essigäther und 90 Th. Alkohol zu mischen. 15 g eines so dargestellten Spir. Aeth. nitros. mit 2 g Aetzkali kurze Zeit erwärmt, müssten nach der Verdünnung mit Wasser und Ansäuern mit Schwe-

felsäure 1 g übermangansaures Kalium entfärben. Damals war die Maassanalyse in pharmaceutischen Kreisen wenig bekannt, weshalb ich es unterliess, die Prüfung dem volumetrischen Verfahren anzupassen. In Canstatt's Jahresbericht 1861, Seite 180—187 wurde dieser Vorschlag nach eingehender Besprechung warm empfohlen, da sich eine leichte Darstellung des Aethylnitrits aus dem Kaliumnitrit mit Alkohol und Schwefelsäure auch ergeben hatte, so dass der Einführung einer Vorschrift nach bestimmten Gewichtsmengen nichts entgegenstand.

Aeltere Collegen erinnern sich gewiss noch der Vorschrift der 6. Ausgabe der preuss. Pharmakopöe, nach welcher das bei der Rectifikation zuerst übergehende Zwanzigstel verworfen werden musste. Der Verfasser dieser Vorschrift glaubte auf diese Weise den Aldehyd, den Säureerzeuger, zu entfernen, thatsächlich wurde aber hierdurch das Präparat so arm an Aethylnitrit, dass bei langsam ausgeführter Rectifikation kaum ein Procent in dem fertigen Präparat verblieb, eine traurige Verirrung der pharmaceutischen Empirie und Verbesserungssucht. Dass die Aerzte zu einem Mittel von so unsicherer Beschaffenheit kein Vertrauen hatten, ist nicht zu verwundern. Damals wurde schon die Ansicht laut, das Präparat sei nur ein Geschmackscorrigens. Die 7. Ausgabe der preuss. Pharm. hatte denn auch das Präparat ganz ausfallen lassen, dennoch verschwand es nicht aus dem Gebrauch und die Pharm. germ. I. brachte eine neue Vorschrift, eine Destillation von Alkohol und Salpetersäure mit Kupfer. Das Kupfer, welches von Kopp zur Bereitung des Aethylnitrits vorgeschlagen war, hatte sich mir als wenig tauglich bewiesen, da es mit Salpetersäure eine reichliche Entwicklung von Stickoxyd und wenig salpetrige Säure giebt. Die Pharm. germ. II. kehrte wieder zur Destillation ohne Kupfer zurück, lässt aber die Mischung von Salpetersäure und Alkohol vorher längere Zeit stehen. — Der neuen Vorschrift liegt die Absicht zu Grunde, das Präparat reicher an Aethylnitrit zu machen, was durch partielle Anwendung des Blak'schen Verfahrens und der Destillation im Wasserbade gewiss erreicht werden kann. Wenn das Präparat nur in den pharmaceutischen Laboratorien hergestellt würde, so wäre hiernach ein dem alten Ruf entsprechendes Arzneimittel zu erhalten. Aber der grösste Theil des zur Verwendung kommenden Spir. aether. nitrosi wird von Fabrikanten bereitet, bei denen es sich meistens nur um die Darstellung eines Präparats handelt, welches zu Reklamationen

Veranlassung nicht bietet. Ist die freie Säure weggenommen und das spec. Gewicht richtig gestellt, so ist den Ansprüchen genügt, ob das Präparat viel oder wenig Aethylnitrit enthält, lässt sich aus dem physikalischen Verhalten mit Sicherheit nicht erkennen. — Die Frage nach der therapeutischen Bedeutung des Aethylnitrits kann nicht mit Präparaten entschieden werden, deren Gehalt unsicher und unbekannt ist. Wenn dasselbe unwirksam wäre, so verdiente der Spir. Aeth. nitros. keinen Platz in der Pharmakopöe, soll derselbe aber auch in Zukunft zu den officinellen Arzneimitteln gehören, so ist eine Bestimmung des Gehalts an Aethylnitrit und eine quantitative Prüfung unabweisbar. Wie leicht eine quantitative Prüfung maassanalytisch ausgeführt werden kann, liegt auf der Hand. Werden z. B. 5 g Spir. Aeth. nitros. mit einem kleinen Ueberschuss an Aetzkali zerlegt, mit Wasser auf 500 ccm verdünnt, so liesse sich die salpetrige Säure in 100 ccm dieser Lösung mit Kaliumpermanganatlösung hinreichend genau bestimmen, nur muss so weit verdünnt werden, dass beim Ansäuern kein Stickoxyd sich bemerkbar macht.

Alter der Apotheken in Ulm.

Von G. Leube.

Der frühere Ulmer Münsterbaumeister Ferd. Thrän erwähnt in seiner Münsterbeschreibung (Verlag von H. Müller) p. 49 ein Epithaphium, „eine Frau im Sterbekleid stehend auf einem Hund und hinter dem Haupt ein Kissen mit dem Ehinger'schen Wappen, die Schrift ist nicht ganz lesbar. Anno 1383 starb Margaretha Asparkerin, Heintzen Wilhelms . . . . . . an St. Matthäustag.“

Dieser Grabstein befindet sich im Chor des Münsters, und zwar dicht hinter dem Altar.

Bei der vor nicht langer Zeit vorgenommenen Restauration des Chors sind auch die dort aufgestellten Epithaphien vom jetzigen Münsterbaumeister Professor Beyer aufgenommen worden und hat derselbe gefunden, dass die Inschrift, die um oben genannten Grabstein herumläuft, folgendermaassen lautet:

anñi 1383 starb . margareta . Appotekerin,
hainczen . winkels . tohter . an sant matheustag.

Der Grabstein ist 2,40 m lang und 0,87 m breit. Die weibliche Figur ist 1,50 m lang. Die Kleidung ist kein Sterbekleid, wie Thrän anführt, sondern ist die bürgerliche Tracht einer Frau der besseren Stände jener Zeit. Ohne Zweifel war ihr Gemahl, der Apotheker,

ein Angehöriger der Familie Ehinger, wodurch das Vorhandensein des Ehinger'schen Wappens sich erklärt. Es kommt im Mittelalter häufig vor, dass der Eigenname weggelassen und dafür der Stand gesetzt ist, z. B. Hans Maler, Veit Krämer etc.

In älteren Beschreibungen des Münsters ist unser Epithaphium nicht erwähnt.

Herr Professor Beyer hat mir eine genaue Zeichnung des Grabsteins in verkleinertem Maassstabe anfertigen lassen und habe ich dieselbe dem Germanischen Nationalmuseum für unsere pharmaceutische Sammlung übergeben.

Wir dürfen demnach annehmen, dass Ende des 14. Jahrhunderts hier ein Apotheker Ehinger gelebt und gewirkt hat, und ist damit auch das Vorhandensein von Apotheken in Ulm für die genannte Zeit bewiesen.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Beiträge zur Kenntniss des Carvacrols und seiner Derivate giebt S. Lustig. Das Carvacrol oder Oxycymol findet sich fertig gebildet im ätherischen Oel von Satureja hortensis bis zu 30 Proc., ausserdem kommt es bis zu 80 Proc. in Origanumölen vor, welche unter dem Namen Spanisch-Hopfenöl oder Cretisch-Dostenöl in den Handel kommen. In geringer Menge ist es zugleich mit dem isomeren Thymol im Oele von Thymus Serpyllum enthalten.

Künstlich dargestellt wird es aus Carvol oder auch direkt aus dem Kümmelöl durch Einwirkung von glasiger Phosphorsäure.

Carvacrolnatrium $C^{10}H^{13}ONa$ erhielt der Verf. durch Hinzufügen von metallischem Natrium in dünnen Scheiben zu in dem 4—5fachen Volumen Petroläthers gelöstem Carvacrol. Es ist ein weisses, krystallininisches Pulver, welches begierig Wasser und Kohlensäure anzieht. Durch Zusatz von Wasser oder Säuren wird wieder Carvacrol abgeschieden.

Aethylcarvacrol $C^{10}H^{13}OC^2H^5$ wurde erhalten durch Umsetzung der Natriumverbindung mit Jodäthyl. Es ist ölartig, jedoch ziemlich leichtflüssig und siedet bei 235°.

Durch Behandlung von Carvacrol mit Benzoylchlorid resp. Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohre wurden $C^{10}H^{13}OC^7H^5O$ resp. $C^{10}H^{13}OC^2H^3O$ dargestellt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 11.*)

Ueber Wrightin. — Bereits im Jahre 1864 hatte J. Stenhouse aus dem Samen der ostindischen Apocynacee Wrightia antidysenterica ein amorphes Alkaloïd, das Wrightin, dargestellt, welches nach R. Haines, der es bereits früher aus der Rinde des Baumes dargestellt und Conessin genannt hatte, die Formel $C^{26}H^{21}NO$ haben sollte. H. Warnecke hat es jetzt von neuem gewonnen. Der gemahlene Samen wurde mit Aether entfettet, mit Alkohol und etwas Salzsäure ausgezogen, das Extract mit Wasser digerirt und das Filtrat mit Ammoniak gefällt. Der gelbbraune, flockige Niederschlag, auf Leinen gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, löste sich nach dem Trocknen über Schwefelsäure zum grössten Theile in kaltem Petroläther fast farblos

auf. Die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende krystallinische Masse wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser bis zur starken Opalescenz versetzt, wobei sich die Krystalle ausscheiden, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren und Behandeln der Mutterlauge mit Thierkohle gereinigt werden.

Das reine Wrightin bildet eine voluminöse Masse von zarten, farblosen Krystallnadeln, welche bitter schmecken, wasserfrei krystallisiren und bei 122° schmelzen. In Wasser ist es schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc. Das Wrightin hat die Zusammensetzung $C^{11}H^{18}N$, es ist somit das erste sauerstofffreie, feste, natürlich vorkommende Alkaloïd.

Als Identitätsreactionen des Wrightins dienen folgende:

1) Lässt man eine Spur des Alkaloïds, in Chloroform gelöst, in einem Porzellanschälchen verdunsten, übergiesst den Rückstand mit 2—3 ccm Wasser und fügt concentrirte Schwefelsäure in schlankem Strahle hinzu, so verbreitet sich vom Grunde des Schälchens aus eine Färbung durch die ganze Flüssigkeit, die nach 12stündigem Stehen in grün übergeht.

2) Reibt man 1 mg des Alkaloïds auf einem Uhrgläschen mit 5 Tropfen concentrirter H^2SO^4 an und lässt ca. 2 Stunden an der Luft stehen, so färbt sich die anfangs farblose Lösung gelbgrün und schliesslich hellviolett.

3) Setzt man die Anreibung des Wrightins mit Schwefelsäure 5 Minuten den Dämpfen siedenden Wassers auf dem Halse einer Kochflasche aus, so färbt sich die ganze Masse dunkelgrün, welche Färbung auf Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Wasser in dunkelblau übergeht.

4) Die farblose Anreibung des Wrightins mit concentrirter H^2SO^4 färbt sich auf Zusatz einer Spur Salpetersäure goldgelb und schliesslich orangegelb. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 60.*)

Ueber Conessin. — Gleichzeitig mit vorstehender Untersuchung Warnecke's beschäftigten sich K. Polstorff und P. Schirmer mit dem Conessin, welches sie aus der afrikanischen Cortex Conessi seu antidysentericus von Holarrhena africana gewannen, während, wie im vorstehenden Artikel erwähnt, Haines es aus der ostindischen Conessirinde von Wrightia antidysenterica isolirte. Verfasser erklären ihr Conessin, welches sie auf ähnliche Weise gewannen, wie beim Wrightin beschrieben wurde, a priori für identisch mit dem Conessin Haines' und für wahrscheinlich identisch mit dem Wrightin Stenhouse's, ohne jedoch den Beweis für diese Annahme zu erbringen. Die äusseren Eigenschaften des Conessins sind allerdings dieselben wie beim Wrightin, dagegen ergab die Elementaranalyse die Formel $C^{12}H^{20}N$, so dass es ein Homologon des Wrightins sein könnte, wogegen allerdings der gleiche Schmelzpunkt (121°,5) spricht. Eine nähere Untersuchung wird zweifelsohne bald herausstellen, ob Conessin und Wrightin identisch oder homolog sind. Es würde im letzteren Falle die Chemie gleichzeitig mit 2 sauerstofffreien, festen, natürlich vorkommenden Alkaloïden beschenkt sein.

Salzsaures Conessin $C^{12}H^{20}N$. HCl + H^2O erhielten die Verf. in kleinen, zu Gruppen vereinigten Nadeln. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 78.*)

Die Einwirkung von Acetylchlorid auf Pyridin studirten M. Dennstedt und J. Zimmermann. Pyridin und Chloracetyl wirken heftig auf einander ein, indem sie unter theilweiser Verharzung zu einer dunkel gefärbten, krystallinischen Masse sich vereinigen. Die Verbindung kann vollkommen farblos erhalten werden, wenn man die stark mit Aether verdünnten Substanzen mit einander mengt; es scheiden sich weisse Krystallnadeln ab, die abfiltrirt im Exsiccator unzersetzt aufbewahrt werden können. An der Luft ziehen sie jedoch Feuchtigkeit an und zerfallen in Pyridin und Essigsäure. Es entsteht also auf diese Weise nur ein Additionsprodukt, das durch Wasser wieder zerlegt wird. Dasselbe lässt sich unzersetzt destilliren und siedet bei 214—219°.

Fügt man jedoch, ohne auf die eintretende starke Erhitzung Rücksicht zu nehmen, so lange Chloracetyl in kleinen Portionen zum Pyridin, als noch Einwirkung zu bemerken ist, so erhält man eine zähe, fast schwarz gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Dieselbe wird mit Wasser aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, um das überschüssige Pyridin zu binden, und dann mit Aether wiederholt ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterlässt einen krystallinischen Rückstand, welcher durch Umkrystallisation aus heissem Wasser oder auch durch Sublimation leicht gereinigt werden kann. Die reine Substanz krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 108—109° und siedet bei ca. 269°, und ist die von Geuther auf anderem Wege dargestellte Dehydracetsäure $C^8H^8O^4$. Das Pyridin tritt aber bei Bildung dieser Säure nicht mit in Reaction, sondern wirkt nur Salzsäure entziehend: $4C^2H^3OCl = C^8H^8O^4 + 4HCl$. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 75.*)

Ueber das Fett der Cochenille berichtet E. Raimann. Das rohe, durch Extraktion mit Aether erhaltene Fett stellt eine tiefrothe Masse von schmalzartiger Consistenz dar. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser wird das Fett gereinigt resp. vom Farbstoff befreit. Zur Analyse wurde das Fett mit KOH unter Zusatz von Alkohol verseift. Die Untersuchung ergab folgendes Resultat:

1) Von festen Fettsäuren ist nur Myristinsäure oder eine damit isomere Säure vorhanden und zwar als normaler Ester der Formel $C^3H^5(C^{14}H^{27}O^2)^3$.

2) Zwei vielleicht alkoholartige Körper von der Zusammensetzung $C^{36}H^{72}O$ und $C^{15}H^{26}O$.

3) Zwei der Oelsäurereihe angehörige, bisher unbekannte Verbindungen und zwar $C^{14}H^{26}O^2$ und $C^{12}H^{22}O^2$. Beide wurden als ölige Flüssigkeiten erhalten. (*Monatschr. f. Chemie 6, 891.*)

Neue Pikrate stellte A. Smolko dar.

Pikrinsaures Aethylamin wird erhalten, indem man einen Strom von trockenem Aethylamin in eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure bis zum Vorwalten des Amins einleitet. Es scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in schönen, gelben, prismatischen Krystallen aus von der Formel $C^2H^5NH^2 . C^6H^2(NO^2)^3OH$.

Pikrinsaures Asparagin $C^4H^8N^2O^3 . C^6H^2(NO^2)^3OH$ wird durch Eintragen des Asparagins in eine heisse alkoholische Pikrinsäurelösung erhalten und krystallisirt beim Verdunsten in schönen gelben Prismen.

Pikrinsaurer Harnstoff $CO(NH^2)^2 . C^6H^2(NO^2)^3OH$ lässt sich in alkoholischer Lösung ebenfalls sehr leicht darstellen und bildet feine, gelbe, nadelförmige Krystalle, die, in Masse gesehen, einen seidenähnlichen Glanz und violetten Schimmer zeigen. Verf. stellte ferner noch Verbindungen der Pikrinsäure mit Anilin, Paratoluidin und Naphtylamin dar. Beim langsamen Erhitzen zersetzen sich alle diese Pikrate ruhig, beim raschen Erhitzen erfolgt die Zerlegung unter Verpuffung, am heftigsten beim pikrinsauren Aethylamin.

Zu ganz negativen Resultaten führte dagegen das Bestreben, die Pikrinsäure mit Terpentinöl oder Campher in krystallisirten Verbindungen zu erhalten. (*Monatschr. f. Chemie 6, 915.*)

Untersuchungen über Papaverin. — Aus Guido Goldschmidt's weiteren Untersuchungen über das Papaverin (vergl. dies Archiv 223, 600 und 989) ergiebt sich, dass das Papaverin wirklich ein Derivat des Phenylchinolins und zwar des γ-Phenylchinolins ist, des einzigen bisher noch unbekannten, von der Theorie vorausgesehenen, im Pyridinkerne substituirten. (*Monatschr. f. Chemie 6, 954.*)

Ueber den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen organischen und anorganischen Halogenverbindungen berichtet H. Spindler. Aus der ausführlichen Arbeit des Verf. geht hervor, dass der Umsatz zwischen organischen und anorganischen Halogenverbindungen sehr wesentlich von der

Zusammensetzung und der Constitution der organischen Verbindungen abhängt. Nur die Halogenderivate der Fettreihe sind zu einem leichten Austausch der Halogenatome befähigt. Bei den Benzolderivaten bewahren die Seitenketten wie gewöhnlich den Charakter der Fettverbindungen.

Chlor und Brom lassen sich mit ungefähr gleicher Leichtigkeit durch Jod ersetzen.

Bei den Halogensubstitutionsprodukten eines und desselben Kohlenwasserstoffs geschieht der Austausch der Halogenatome um so schneller, je weniger Halogenatome in der Verbindung sind.

Die organischen Jodide der Paraffin-Klasse lassen sich darstellen aus den entsprechenden Chloriden, Bromiden oder Chlorobromiden durch Einwirkung eines anorganischen Jodids, sofern die organische Jodverbindung überhaupt existenzfähig ist und sofern das geeignete anorganische Jodid verwendet wird. (*Liebigs Ann. Chemie 231, 257.*)

Ueber die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf Metallsalzlösungen. — Diese, durch die bekannte Arsenreaktion der Pharmakopöe auch für pharmaceutische Kreise sehr interessante Frage hat P. Kulisch eingehend studirt, und zwar das Verhalten des Phosphorwasserstoffs gegen Lösungen der Salze sowohl von Leichtmetallen als auch von Schwermetallen. In ersterer Hinsicht ergab sich, dass Phosphorwasserstoff durch die Lösungen der Salze der Leichtmetalle in keiner Weise verändert wird.

Von den Schwermetallen wurden berücksichtigt Salze des Kupfers, Bleies, Cadmiums, Thalliums, Wismuths, Goldes, Platins, Silbers, Nickels und Kobalts. Aus den Untersuchungen ergiebt sich, dass der Phosphorwasserstoff auf Metallsalze in zwei Richtungen einwirkt, entweder werden die Metallsalze reducirt (Kupferchlorid zu Kupferchlorür, Thalliumoxydul zu metallischem Thallium, Goldchlorid zu met. Gold, Eisenchlorid zu Eisenchlorür), oder der Phosphorwasserstoff setzt sich mit den Metallsalzen zu Phosphormetallen um, so mit Kupferchlorür und Wismuthsalzen. In den meisten Fällen verlaufen beide Reaktionen neben einander, so dass man Gemenge von Metallen mit Phosphormetallen erhält.

Die durch Einleiten von PH^3 in Metallsalzlösungen erhaltenen Phosphormetalle werden, zumal in feuchtem Zustande, an der Luft leicht oxydirt. Sie werden durch starke Säuren unter Entwicklung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff zersetzt; nur Phosphorcadmium liefert ein selbstentzündliches Gas.

Im allgemeinen wirkt der Phosphorwasserstoff nur sehr langsam auf die Metallsalzlösungen ein; hiervon machen nur die Silbersalze eine Ausnahme, welche durch PH^3 sehr leicht zersetzt werden. (*Liebigs Ann. Chem. 231, 327.*)

C. J.

Vom Auslande.

Neutrales Magnesiumcarbonat, welches in seinen Eigenschaften von dem bisher bekannten wesentlich abweicht, erhält man nach Engel durch Erhitzen des Doppelsesquicarbonates von Kalium und Magnesium $CO^3Mg . CO^3KH . 4H^2O$ auf höchstens 200°, wobei nur das Kaliumsesquicarbonat unter Verlust von Kohlensäure und Wasser zersetzt wird, während neutrales Magnesiumcarbonat in der Krystallform des Doppelsalzes unverändert bestehen bleibt und von dem entstandenen Kaliumcarbonat leicht durch Waschen mit Wasser befreit werden kann. Es ist in Wasser leichter löslich, als die Magnesiumhydrocarbonate, geht übrigens unter Wasseraufnahme leicht in solche über. (*Bull. Soc. chim. Par. 1885. T. 44. p. 355.*)

Die Wirkung von Kaliumbicarbonat auf neutrales Carbonat und auf Bicarbonat von Magnesium führt nach Engel zur Bildung des von Berzelius und Sainte-Claire-Deville aus Chlormagnesium und überschüssigem Kaliumbicarbonat schon früher erhaltenen Doppelsesquicarbonates von Kalium und Magnesium auf directem Wege unter Aufnahme dreier Mole-

küle Wasser, und es hat der Autor die Art und Bedingungen dieses Vorganges genau studirt und ausführlich beschrieben. (*Bull. Soc. chim. Par. 1885. T. 44. p. 357.*)

Reinigung der Schwefelsäure und Salpetersäure. — Das folgende hierzu besonders geeignete und von Kupferschläger schon vor 40 Jahren mitgetheilte Verfahren wird von demselben neuerdings abermals empfohlen. Die Schwefelsäure soll mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt und hierauf mit einem Strom von Schwefligsäureanhydrid behandelt werden, wodurch vorhandene Arsensäure und Salpetersäure in Arsenigsäure und Salpetrigsäure übergehen unter gleichzeitiger Vermehrung der vorhandenen Schwefelsäure. Nun wird Schwefelwasserstoff durchgeleitet, wobei nach längerem Stehen Blei, Arsen und Selen vollständig zur Ausscheidung gelangen. Die klar abgegossene Säure wird nun aus einer Glasretorte mittelst Ringfeuer rectificirt, wobei man eine tubulirte Vorlage so anfügt, dass deren Tubulus nach unten schaut und in die Mündung einer weithalsigen Flasche hineinragt. Dadurch wird die überdestillirte Säure vor Verunreinigung durch fremde mit übergehende Gase und Dämpfe geschützt, die Kühlung der Vorlage überflüssig und ein Wechseln des Auffanggefässes behufs Fractionirung sehr erleichtert. Eine gleiche Disposition des Apparates wird für die Destillation von Salpetersäure aus reinem Salpeter und rectificirter Schwefelsäure empfohlen. (*Bull. Soc. chim. Par. 1885. T. 44. p. 353.*)

Die Heilung der Tollwuth strebt, wie aus den Tagesblättern schon bekannt, Pasteur mit grossem Scharfsinn und Ausdauer an. Derselbe berichtet auch in den französischen Fachblättern über die bis jetzt gewonnenen und, wie es scheint, vielversprechenden Resultate. Vom Nervenmark eines an der Wuth verendeten Hundes wurde mittelst der Trepanation eine kleine Menge unter die Hirnhaut eines Kaninchens gebracht, bei welchem dann innerhalb 14 Tagen die Wuthkrankheit ausbrach. Von seinem Mark wurde in gleicher Weise auf andere Kaninchen, von diesen auf eine dritte Serie weiter geimpft und so fort. In der 20. Gruppe war die Incubationsdauer auf 8 Tage gesunken, welche sich durch weitere 25 Impfserien hindurch auf gleicher Höhe hielt, um dann auf 7 Tage herabzugehen, ohne dass von da ab während der folgenden 90 Impfserien eine weitere Abnahme der Dauer des latenten Zustandes des Wuthgiftes sich bemerklich gemacht hätte.

Werden nun von dem Mark der durch solche Impfungen an Wuthkrankheit zu Grunde gegangenen Kaninchen dünne Streifen geschnitten und diese in Flaschen über Aetzkali, also in trockener Luft, aufgehängt, so nimmt der Gehalt an Wuthgift und somit die Möglichkeit, die Wuth damit weiter zu impfen, nach und nach bis zum völligen Verschwinden ab. Jetzt zeigt sich aber die merkwürdige Erscheinung, dass man Hunde gegen noch heftig wirkendes Mark immun machen kann, wenn man ihnen zunächst von jenem durch Zeit und Trocknen unwirksam gewordenen Mark, in sterilisirter Fleischbrühe vertheilt, subcutan einspritzt und dann allmählich zu Einspritzungen mit immer frischerem, also stärker wirkendem Mark fortschreitet. Diese Immunität hofft nun Pasteur auch nachträglich bei von wuthkranken Hunden gebissenen Individuen herstellen zu können und es haben sich ihm schon zwei zum Experiment geeignete Fälle an Menschen dargeboten, welche letzteren schon mehrere Tage, bevor sie in Behandlung kamen, von wüthenden Hunden gebissen worden waren. Es wurde ihnen in eine Hautfalte am Bauche zuerst 14 Tage altes Mark von an der Wuthkrankheit verendeten Kaninchen in oben beschriebener Weise eingespritzt und dann jeden folgenden Tag diese Einspritzung mit einem Marke wiederholt, welches je um einen Tag frischer war. Bei dem einen Gebissenen war der Erfolg in sofern ein vollständiger, als nach 4 Monaten keinerlei Störung der Gesundheit eingetreten war. Bei dem zweiten, besonders schweren Fall begann die Behandlung

erst am 20. October d. J., so dass bei Abfassung des am 15. November erschienenen Berichtes noch kein Urtheil möglich war.

Wie wird man sich nun die an 50 Hunden bewiesene Thatsache zu erklären haben, dass die mit wirkungslos gewordenem Mark beginnenden und nach und nach zu ganz frischem und sehr giftigem übergehenden Impfungen gegen die Wirkungen des letzteren zu schützen vermögen? Pasteur bespricht drei mögliche Hypothesen, und zwar die erste ablehnend. Man könnte nämlich glauben, dass durch das Austrocknen des Markes an der Luft der Charakter des in ihm enthaltenen Wuthgiftes ein milderer werde und dass nun die Impfung mit der weniger schädlich gewordenen Substanz gegen die Wirkung der schädlicher gebliebenen zu schützen vermöge. Gegen diese Annahme einer allmählichen Abnahme der Intensität des Giftes spricht aber die Thatsache, dass, sobald Intoxication überhaupt erfolgt, die Incubationsdauer unter allen Umständen die niedrigste bisher beobachtete von 7 Tagen ist, also die Qualität des Giftes sich nicht geändert haben kann. Die Richtigkeit einer zweiten Annahme, dass das Gift beim Trocknen des Markes quantitativ abnehme und durch minimale, allmählich steigende eingeimpfte Mengen der Organismus durch Angewöhnung gegen grössere Gaben geschützt werde, kann nur durch die experimentelle Erfahrung erhärtet oder bestritten werden, und ist Pasteur zur Zeit mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt. Derselbe neigt sich jedoch weit mehr einer dritten Anschauung zu, wonach das Wuthgift aus zwei verschiedenen Substanzen besteht, von denen die eine organisirte in der Nervensubstanz durch Vermehrung ihre Verheerungen übt, während die andere, nicht lebende, die Fähigkeit besitzt, sobald in der nöthigen Menge vorhanden, die Entwicklung der ersten aufzuhalten und zu unterdrücken. Aehnliche Dinge sind bei der Hühnercholera, beim Rothlauf der Schweine und bei der Entwickelung von Aspergillus niger beobachtet worden.

Eine sehr wichtige practische Frage ist ferner diejenige nach der Zeit, welche zwischen erfolgtem Biss durch einen tollen Hund und der beginnenden Impfbehandlung im äussersten Falle liegen darf, wenn dem Ausbruche der Wuthkrankheit bei dem gebissenen Individuum noch vorgebeugt werden soll. Pasteur wird der Academie über die Ergebnisse seiner diesfallsigen Untersuchungen später berichten. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tom. XII. No. 10. pag. 433.*)

Ueber Gewinnung von Magnesia aus dem Meerwasser nach der Methode von Schlösing ist jüngst berichtet worden. Es wird hieran die Hoffnung geknüpft, die so billig einstehende Magnesia alsdann verwenden zu können zu hydraulischem Cement, zur Verhinderung der Kesselsteinbildung, zur Wiedergewinnung des Chlors bei der Sodafabrikation nach dem Ammoniakverfahren und endlich zur Verwerthung der Fäcalstoffe in Städten, da sich durch einen Magnesiazusatz deren werthvollste Bestandtheile, der Stickstoff und die Phosphorsäure, in Gestalt von Ammoniummagnesiumphosphat fixiren liessen. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tome XII. p. 468.*)

Dr. *G. V.*

Absatz in Acidum sulfurosum, aus Kieselsäure bestehend. — Zu den Flüssigkeiten, welche Glas angreifen, scheint auch die gelöste schweflige Säure zu gehören, denn John Hunter fand in derselben einen Absatz von Kieselsäure. Allerdings war die schweflige Säure stark mit Schwefelsäure verunreinigt, so dass die glaslösende Eigenschaft vielleicht auch hierauf zurückzuführen ist. (*Pharm. Journ. Transact. Ser. III. No. 800.*)

Kali causticum des Handels. — E. Goebel hat acht verschiedene Proben des käuflichen Kaliumhydrats untersucht und gefunden, dass dasselbe bedeutend mehr Wasser enthält, als zulässig ist. Der Wassergehalt betrug 17 bis 22 Procent, der Totalalkaligehalt 75 bis 79 Proc., von denen 6 bis 15 Procent kohlensaures Kali waren; Kaliumchlorid war durchschnittlich

1 Procent vorhanden. Goebel wünscht, dass die amerikanische Pharmacopöe einen Minimalgehalt von Alkali und einen Maximalgehalt von Verunreinigungen festsetze. (*Amer. Drugg. X. 1885.*)

Gestossener Leinsamen und Leinkuchenmehl. — Um Anhaltspunkte für die Untersuchung der gestossenen Leinsamen des Handels zu gewinnen, hat William Lawson eine grosse Anzahl im Handel vorkommender Sorten untersucht und zwar auf Feuchtigkeit, Oel, eiweissartige Körper, Gummi und Zucker, Cellulose, Asche. Das Gesammtresultat dieser Analysen, sowie derjenigen des Leinsamenmehls kann man dahin zusammenfassen, dass die gepulverten Samen viel weniger Asche (etwa 5 Procent) und viel mehr Oel (etwa 30 Procent) geben, als die Kuchen.

Von den 17 Analysen des gepulverten Samens führen wir hier eine an, welche etwa mittlere Werthe angiebt:

Feuchtigkeit	Oel	Eiweissartige Substanz	Gummi, Zucker	Faserstoff	Asche
8,09	33,52	21,12	23,74	8,50	5,03.

Eine der 17 Sorten stellte sich als sicher verfälscht heraus, denn sie gab nur 7 Procent Oel, dagegen 10 Procent Asche.

Leider gaben die Analysen (9) des Leinsamenmehls nicht so constante Zahlen, wie die hier angeführten und besonders differirte der Oelgehalt (von 2 bis 13 Procent). Wir geben nachstehend ebenfalls eine Analyse, welche etwa mittlere Werthe enthält:

Feuchtigkeit	Oel	Eiweissartige Substanz	Gummi, Zucker	Faserstoff	Asche
9,86	7,10	25,25	46,29		11,50.

Da der Aschengehalt jedoch beim Leinkuchen, wie es scheint, auf 7 Proc. fallen, beim Leinsamen dagegen auf 6 bis 8 Procent steigen kann, so ist dieser Bestimmung kein besonderer Werth beizumessen und es bleibt für die vergleichende Untersuchung hauptsächlich die Prüfung auf den Oelgehalt. (*Pharm. Journ. Transact. Ser. III. 795.*)

Chemischer Unterschied zwischen Pfefferminz- und Krauseminzöl. — Henry Trimble hat mit einer Anzahl von A. M. Todd erhaltenen Oelproben vergleichende chemische Versuche zwischen Pfefferminzöl und Krauseminzöl angestellt. Das letztere rührte von der mit „Spearmint" bezeichneten Form der Mentha viridis L. her, welche Pflanze, obgleich in Betreff des Aromas mit der deutschen Krauseminze übereinstimmend, sich durch die ziemlich ebene Blattspreite von derselben unterscheidet. Die von Trimble gewonnenen Resultate lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen:

1) Die Oele der Pfefferminze und Krauseminze enthalten wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe, welche identisch sind.

2) Diese Kohlenwasserstoffe sind in weit geringerer Menge vorhanden, als bisher angenommen und nur mit grosser Schwierigkeit zu isoliren.

3) Krauseminzöl enthält Carvol $C^{10}H^{14}O$, welches bei — 23° C. nicht erhärtet und durch alkoholisches Ammoniumsulfid gefällt wird.

4) Pfefferminzöl enthält Pipmenthol, $C^{10}H^{20}O$, welches bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch ist und nicht durch alkoholisches Ammoniumsulfid gefällt wird.

5) Beide Oele enthalten geruchlose Harze, welche zum Theil während der Destillation erst gebildet werden. (*Amer. Journ. of Pharm. 1885. No. 10.*) Dr. *O. S.*

Untersuchungen über die Fette führten Dubois und Padé auch zu einigen direct für die Praxis werthvollen Resultaten. Sie fanden nämlich, dass ein irgend wie erheblicher Zusatz eines anderweitigen Thierfettes zur Butter nicht nur den Schmelzpunkt der daraus durch Verseifung und Zersetzung der Seife gewonnenen Fettsäuremischung nach oben, sondern auch

die Löslichkeit der letzteren in absolutem Alkohol nach unten verschiebt. Eine Benutzung dieser letzteren Thatsache in der Praxis ist übrigens nur thunlich an der Hand einer eigens construirten Tabelle, welche auf Zusätze von fünf fremden Fetten in verschiedenen Mengenverhältnissen Rücksicht nimmt und der Originalarbeit beigegeben ist. (*Bull. soc. chim. Par. 1885. Tome 44. p. 602.*)

Ueber die Alkalihydrate hat Maumené eine umfassende, sich zum grössten Theile im Gebiet der theoretischen Chemie bewegende Studie veröffentlicht, worin er zu dem Schlusse gelangt, dass die bisher für jene Verbindungen angenommenen Formeln völlig unhaltbar seien und einer Reihe weit weniger einfacher, weil mit den Temperaturen wechselnder, Platz machen müssen. Er erklärt aber auch zugleich der ganzen Theorie der Atomigkeit der Elemente den Krieg und verspricht die ganze Chemie auf neue und bessere Grundlagen zu stellen. Den Status nascens erklärt er, nebenbei bemerkt, für identisch mit dem flüssigen, und hieraus dann die vielfach energischere Wirkung der sonst gasförmigem Körper in diesem Zustande. (*Bull. Soc. chim. Par. 1885. Tome 44. p. 578.*)

Den Nachweis von Podophyllin in einer Latwerge lieferte Hammen in der Weise, dass er diese mehrmals mit Chloroform auszog, den filtrirten Auszug abdunsten liess, den Rückstand mit Aether erschöpfte und die ätherische Lösung mit Benzin schüttelte, wo sich dann nach kurzer Zeit der gesuchte Körper in Gestalt weisser, gegen Salzsäure indifferenter Flocken ausscheidet, welche von Ammoniak mit gelber, von Salpetersäure mit dunkelrother Farbe aufgenommen werden. (*Journ. Pharm. d'Anvers. 1886. pag. 442.*)

Untersuchungen über die Nitrocellulosen haben in der Hand von Guignet interessante Ergebnisse geliefert. Wie bekannt unterscheiden sich die vier bekannten Nitrocellulosen in ihrer Zusammensetzung von der Cellulose in der Weise, dass in letzterer 1 – 4 Aequivalente Wasser durch gleichviel Salpetersäurehydrat ersetzt sind. Da somit die Nitrocellulosen als Ester der Cellulose zu betrachten sind, so müsste nach Analogie anderer Verbindungen bei Behandlung mit starken Basen ein Nitrat gebildet und Cellulose regenerirt werden. Ist nun auch letzteres dem oben Genannten nicht geglückt, so hat er doch dafür bei vorsichtigem Eintragen von Nitrocellulose in alkoholische Kalilösung neben dem erwarteten Nitrat eine Zuckerart erhalten, welche Fehling'sche Lösung sehr stark reducirt, übrigens von begleitender Salpetersäure so schwer zu trennen ist, dass eine definitive Entscheidung, ob sie mit Glycose identisch, noch aussteht. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886. Tom. XIII. pag. 36. d'Ac. d. sc. 101.*)

Zur Prüfung von Olivenöl auf fremde Beimengungen empfiehlt Audoynaud folgendes Verfahren. In einen graduirten Mischcylinder bringt man zu 2 ccm Oel 0,1 g gepulvertes Kaliumbichromat und nach dem Umschütteln je 1 ccm Salpetersäure von 1,33 und concentrirter Schwefelsäure, schüttelt wieder, setzt 1 ccm Aether zu und schüttelt abermals, wo dann nach einigen Augenblicken lebhafte Entwickelung rother Dämpfe eintritt und das Oel sich oben sammelt. War die Probe rein, so ist diese Oelschicht nunmehr rein grün, schon bei einem Gehalt von mindestens 5 Procent Sesamöl, Arachisöl, Baumwollsamenöl oder Oliette erscheint sie gelbgrün bis gelb und bei stärkeren Zusätzen sogar gelbroth. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tome XII. p. 548. d'Ac. d. sc. 101.*)

Der Mehlthau auf Rebstöcken (peronospora viticola) ist in manchen Gegenden von Frankreich in den letzten Jahren in solchem Umfange aufgetreten, dass die schwersten Schädigungen für die Rebgutbesitzer sich ergaben, ja selbst die Vernichtung weiter Culturstrecken droht. Dabei zeigte sich, dass der von den inficirten Stöcken überhaupt noch gewonnene Wein in seinem Weingeistgehalt um mehr als ein Drittel zurückgegangen war.

Als vorzügliches Mittel zur Bekämpfung der Plage hat sich nach Perrey Bespritzen der Stöcke mit fünfprocentiger Kupfersulfatlösung, welcher nach Millardet noch Kalkmilch zugesetzt wird, bewährt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tome XII. p. 549. d'Ac. d. sc. 101.*)

Hypnon ist neuerdings das Methylbenzoyl, Acetophenon oder Methylphenylaceton bei seiner Einführung in den Arzneischatz getauft worden. Die Anwendung dieses übrigens nicht ganz unbedenklichen Hypnoticums, welches eine farblose, stark lichtbrechende und nach Bittermandelöl riechende, nicht in Wasser, aber in Weingeist, Aether und Chloroform lösliche, bei + 5° erstarrende Flüssigkeit darstellt, erfolgt nach Limousin in folgenden Formen:

R. Hypnoni gtt 1	R. Hypnoni gtt 4
Spiritus 1,0 g	Glycerini 2,0 g
Syr. fl. Aur. 3,0 g	Looch. 50,0 g.

Ferner wird das Mittel noch in Gelatincapseln gegeben, von denen jede 4 Tropfen Hypnon in der zur Capselfüllung nöthigen Menge Mandelöl gelöst enthält. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886. Tome XIII, pag. 10.*)

Die Stickstoffanreicherung des Bodens findet nach neuen, in grossem Umfange ausgeführten und lange Zeit hindurch fortgesetzten Versuchen von Berthelot in der Hauptsache durch directe Aufnahme des Stickstoffs der Atmosphäre statt, wozu das Vorhandensein von Mikroorganismen in einem thonhaltigen Boden Bedingung ist. Diese Aufnahme von Stickstoff ist unabhängig von der Nitrification und Ammoniakbindung, und es beträgt ihr Werth pro Hektar im Sommerhalbjahr mehrere hundert Kilog., so dass sich auf diesem Wege, aber auch nur auf diesem, die Möglichkeit fortgesetzter Entnahme von Ernteerträgen von cultivirtem Boden, sowie die Besiedelung kaum zerfallenen Gesteins mit immer kräftiger werdender Vegetation erklären lässt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIII, p. 1.*)

Die Prüfung ätherischer Oele wird im Allgemeinen, soweit es sich um die Entdeckung einer Beimischung von Weingeist handelt, nach drei Methoden ausgeführt. Entweder schüttelt man mit einem gleichen Volum Wasser und überzeugt sich nach erfolgter Trennung in zwei Schichten, dass keine Verminderung des Oelvolumens eingetreten ist, oder man constatirt, ob eingeworfenes Chlorcalcium trocken bleibt, oder endlich, man schüttelt mit gleichem Volum Olivenöl, wobei eine klare Mischung resultiren muss. Carles hat nun bei Untersuchung von Citronenöl gefunden, dass letztere Probe durchaus unzuverlässig ist, denn sogar das mit 25 Procent Weingeist versetzte ätherische Oel giebt bei Normaltemperatur noch eine klare Mischung mit fettem Oel und bei wenig höherer Temperatur ist selbst ein Weingeistgehalt von 30 Procent nicht in der bezeichneten Weise zu entdecken. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. Tome XII. pag. 529.*)

Indigobestimmung in Wollenstoff. — Der Werth eines mit Indigo gefärbten Zeuges hängt ab von der Menge des auf einer bestimmten Fläche fixirten Indigos und es kann letztere nach Taverne auf zwei Wegen bestimmt werden. Entweder wird eine bestimmte Quadratfläche des Stoffes im Soxhlet'schen Extractionsapparat mit Chloroform erschöpft und der Auszug zur Trockene verdunstet, wo dann der Rückstand gewogen, eventuell auch in Schwefelsäure gelöst und colorimetrisch, beziehungsweise durch Titration mit Chlorkalklösung, seine Menge ermittelt wird, oder aber man löst den ganzen Stoff in etwas verdünnter Nordhäuser Schwefelsäure und titrirt die verdünnte Lösung mit einer Nitratlösung von bekanntem Gehalt. (*Nieuw Tijdschrift v. Pharm. Nederl. 1885. pag. 369.*)

Eiweissunterscheidung. — Zur leichten und einfachen Unterscheidung des Eiereiweisses vom Serumalbumin benutzt Gauthier eine Mischung von 250 ccm Natronlauge, 50 ccm dreiprocentiger wässeriger Kupfersulfatlösung

und 700 ccm Eisessig, wodurch nur in Lösungen von Hühnereiweiss ein flockiger Niederschlag entsteht, während Serumalbumin nicht gefällt wird. *Ann. chim. med. farm. 1885. pag. 333.*)

Zur Chininprüfung. — Entgegen einer auf seine frühere Besprechung dieses Gegenstandes erfolgten Erwiderung tritt de Vrij in No. 46 seiner „Kinologische studien" den Beweis an, dass ein aus renommirter deutscher Fabrik stammendes Chininsulfat nicht weniger als 9,4 Procent Cinchonidinsulfat enthielt und spricht sich daher für eine steigende Verschärfung der Prüfungsvorschriften der Chininsalze seitens der Pharmakopöen aus, da, wie er mit Recht bemerkt, die streng verpönte Spur Chlornatrium im Natriumsulfat doch entfernt nicht die Bedeutung habe, wie eine solche Minderwerthigkeit eines der wichtigsten Arzneimittel. (*Nieuw Tijdschrift v. d. Pharm. Nederl. 1885. pag. 372.*)

Wirkung der Aconitinsorten. — Eine vergleichende Studie über die verschiedenen Aconitinsorten des Handels und ihren physiologischen Wirkungswerth wurde von Buntzen und Madson als Vortrag zur Kenntniss des 1884er medicinischen Congresses in Kopenhagen gebracht und ist jetzt als Separatabdruck erschienen. Entgegen dem vielfach geäusserten Wunsche, man möge angesichts der enormen Giftigkeit einzelner Aconitinsorten lieber wieder zu den galenischen Aconitumpräparaten zurückkehren, verfechten die Verfasser die gegentheilige Meinung und reden dafür der Einführung von alkoholischen Lösungen und Zuckerverreibungen eines auf seine Stärke zu prüfenden Normalaconitins das Wort. (*Separatabdruck in französ. Spr.*)

Tuberkelbacillus. — Um einen Anhaltspunkt darüber zu gewinnen, welche Stoffe mit einiger Aussicht auf Erfolg zur Bekämpfung des Tuberkelbacillus verwendet werden können, machten Sormanni und Brugnatelli Versuche mit einer grossen Zahl auch sonst therapeutisch verwertheter Mittel in der Art, dass sie Sputa von Tuberculösen mit einer kleinen Menge des betreffenden Körpers einige Stunden bei Bluttemperatur in Berührung liessen und dann Versuchsthieren davon subcutan applicirten. Letztere wurden einige Monate später getödtet und auf Tuberkelbacillen untersucht. Solche traten niemals auf, wenn Behandlung der Sputa stattgefunden hatte mit Bromäthyl, Palladiumchlorür, Sublimat, Phenol, Kreosot, Naphtol, Camphor, Camphorsäure oder Milchsäure, während Leberthran, Chininsalze, Eucalyptol und andere Substanzen sich wirkungslos zeigten. (*Ann. Chim. med. farm. 1885. pag. 352.*) Dr. *G. V.*

Bereitung der Phosphorsäure aus Phosphor. — Nach einer Uebersicht und einer allgemeinen Beschreibung der gebräuchlichen Methoden zur Phosphorsäuredarstellung bespricht A. Sommer einen neuen Process, welcher auf der langsamen Oxydation des Phosphors an der Luft beruht. Obgleich in seinen Grundzügen längst bekannt und angewendet, sind für den Process einige einfache Apparate angegeben, welche für die Darstellung im Kleinen recht practisch sein mögen.

In eine grössere Zinnkanne, welche zu $^1/_4$ mit Wasser gefüllt ist, stellt man ein weithalsiges Gefäss, in letzteres einen Trichter, der mit Phosphorstücken gefüllt wird. In die Mitte der Phosphorstücke wird ein Thermometer eingesetzt, welches durch ein Loch aus dem Deckel der Zinnkanne hervorragt. Man kann also die Temperatur leicht controliren. Vor dem Füllen mit Phosphor hat man aus dem ganzen Apparat die Luft durch Kohlensäure verdrängt; nach dem Füllen öffnet man eines der Luftlöcher in der Zinnkanne und lässt langsam Luft eintreten. Stets muss darauf geachtet werden, dass die Temperatur nicht über 35° C. steigt. Noch zwei andere Apparate von ähnlicher Construction sind beschrieben, im Grossen und Ganzen bietet die Abhandlung jedoch wenig Neues. (*Pharmacist. XII. 1885.*) Dr. *O. S.*

C. Bücherschau.

Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie, gegründet auf die Thermochemie mit Benutzung der thermochemischen Daten. Von Alfred Ditte, Professor der Chemie an der Faculté des sciences zu Caën. Autorisirte deutsche Ausgabe von Dr. H. Böttger. Mit 111 in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin, Verlag von Julius Springer. 1886. — Dieses kurze Lehrbuch der anorganischen Chemie verlässt vollständig den bekannten, ausgetretenen Pfad, auf welchem sich die sogenannten „kurzen" Lehrbücher der Chemie zu bewegen pflegen. In ihm herrscht als leitender Gedanke das Bestreben, den Schülern zu zeigen, wie die einzelnen Thatsachen von allgemeinen Gesetzen abhängig sind, wie die einzelnen Reactionen unter einander zusammenhängen und wie sie sich einander erklären, wodurch ihr Verständniss natürlich mächtig gefördert wird. Dem entsprechend beginnt der Verfasser mit dem Leichtesten und schreitet zum Schwierigeren fort, eine neue Reaction aber erst dann betrachtend, wenn sie auf Grund des Vorhergegangenen genügend erklärt werden kann. Durch die hierdurch bedingte Anordnung des Stoffes unterscheidet sich Ditte's Lehrbuch sehr wesentlich von anderen, und nicht minder durch die consequente Berücksichtigung der thermochemischen Errungenschaften, besonders Berthelot's, welche den Verlauf chemischer Reactionen ganz anders erkennen lassen, als man früher zu ahnen vermochte.

Im ersten Kapitel bespricht der Verfasser die allgemeinen Eigenschaften der Körper, geht sodann im zweiten Kapitel zu den Elementen über, von denen er zunächst die charakteristischen Eigenschaften der Metalle im Allgemeinen behandelt, um hierauf die spezielle Betrachtung der Metalle folgen zu lassen, die sich aber auf ein einziges, den Wasserstoff, welcher den Metallen eingereiht wird, beschränkt. Hierauf werden die Nichtmetalle O, S, N, P, As, Sb, Cl, Br, J, F, C, Si und B hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihrer Darstellung besprochen. Das dritte Kapitel handelt von den Verbindungen im Allgemeinen, ihrer Nomenklatur und von den stöchiometrischen Gesetzen und ist sehr interessant ausgeführt. Im vierten Kapitel folgen die binären Verbindungen und zwar zuvörderst die binären Verbindungen von zwei Metallen, von denen hier nur der Verbindung von Wasserstoff mit Natrium und resp. mit Kalium und Palladium Erwähnung geschieht, dann die binären Verbindungen aus einem Nichtmetall und einem Metall, demnach die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff — zu denen das Wasser gehört —, Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Phosphor, Arsen und Kohlenstoff. Die Verbindungen der letzteren umfassen neben dem Kohlenstoffeisen die Kohlenwasserstoffe, von denen Acetylen, Aethylen und Methylwasserstoff abgehandelt werden. Den Schluss des vierten Kapitels bilden die binären Verbindungen zweier Nichtmetalle. Das fünfte Kapitel befasst sich mit den ternären Verbindungen, den Salzen. Es konnte hier natürlich nicht auf eine detaillirte Beschreibung der einzelnen Salze eingegangen werden. Der Verfasser musste sich vielmehr mit einer allgemeineren Kennzeichnung ihrer Zusammensetzung, ihrer Eigenschaften, ihres Verhaltens zu Wasser, sowie der gegenseitigen Einwirkung der Säuren, Basen und Salze auf einander begnügen. Das sechste und letzte Kapitel ist der Besprechung verschiedener Gemische, wie der atmosphärischen Luft, des natürlich vorkommenden Wassers, mineralischer Brennstoffe und des Leuchtgases gewidmet, während ein Anhang noch eine Reihe von Tabellen über die Bildungswärme der wichtigsten chemischen Verbindungen und über die Lösungswärme einfacher und zusammengesetzter Körper nach den Berthelot'schen Bestimmungen bringt.

Wie aus dieser Inhaltsübersicht zu ersehen ist, ist die Anordnung des behandelten Materials und die Art der Behandlung eine absolut andere, als man sie gewohnt ist. Der Leser des Buches, d. h. der Studirende, wird durch-

aus vor mechanischem Auswendiglernen bewahrt, er wird gezwungen, selbst zu denken und die angeführten Reactionen mit dem Verstande aufzufassen. Es ist zweifelsohne ein Verdienst Böttger's, dieses Werk den deutschen Fachkreisen durch eine vorzügliche, knappe und klare Uebersetzung zugänglich gemacht zu haben.

Schliesslich soll nicht unerwähnt bleiben, dass Herr Böttger die Betrachtung der Nichtmetalle Brom, Jod, Arsen, Antimon und Bor, welche im Originale fehlte, der deutschen Ausgabe eingefügt hat.

Allen Kollegen, welche sich die Chemie einmal gern von einer andern Seite als von der specifisch pharmaceutischen betrachten, sei das Ditte-Böttger'sche Lehrbuch auf's beste empfohlen.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. Für Anfänger und Geübtere bearbeitet von Dr. C. Remigius Fresenius, Geh. Hofrath und Professor, Director des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden. Mit einem Vorwort von Justus von Liebig. Fünfzehnte neu bearbeitete und verbesserte Auflage. Zweite Abtheilung. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn. 1885. — Von Fresenius' Anleitung zur qualitative Analyse, deren Einrichtung bereits früher (dies Archiv 223, 454) besprochen wurde, ist jetzt der Schluss der zweiten Abtheilung erschienen. Derselbe giebt genaueste Anleitung zu einer Reihe ganz specieller qualitativer Untersuchungen, so der gewöhnlichen süssen Gewässer — des Quell-, Brunnen-, Bach-, Flusswassers —, der Mineralwässer, der Acker- und Walderde. Sodann wird die Auffindung anorganischer Körper bei Gegenwart von organischen behandelt; hierher gehört denn auch die Auffindung anorganischer Gifte in Speisen, Leichnamen etc. in gerichtlich-chemischen Fällen, welches wichtige Kapitel auf das sorgfältigste und eingehendste behandelt, mit reichem Litteraturnachweise versehen und hinsichtlich aller etwa zu beachtenden Cautelen aufs sorgfältigste ausgeführt worden ist. Mit gleicher Sorgfalt wird die Auffindung der Blausäure und des Phosphors besprochen.

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Untersuchung der anorganischen Bestandtheile von Pflanzen, Thieren oder Theilen derselben, Düngern etc., während in dem sich daran anschliessenden Abschnitte Erläuterungen zu verschiedenen Paragraphen des praktischen Verfahrens gegeben werden.

Im „Anhange" gelangt der Verfasser zu dem wichtigen Kapitel der Alkaloïde, dem er ca. 60 Seiten widmet. Es werden hier zunächst die allgemeinen Reagentien auf Alkaloïde, sodann die Eigenschaften und Reactionen der einzelnen Alkaloïde besprochen, um darauf zu den eigentlichen Auffindungsmethoden überzugehen, als welche die bekannten Verfahren von Stas-Otto und von Dragendorff eingehend behandelt werden. Auch die Sonnenschein'sche Methode, die Abscheidung durch Dialyse und die Methode von Graham und A. W. Hofmann zur Nachweisung von Strychnin im Biere werden gebührend berücksichtigt.

Gleich ihren vielen Vorgängerinnen wird auch diese fünfzehnte Auflage in chemischen wie in pharmaceutischen Kreisen die altgewohnte freundliche Aufnahme finden.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Kurzer Abriss der Geschichte der Chemie. Von G. Siebert, Realschul-Oberlehrer in Wiesbaden. Wien und Leipzig 1886. Verlag von A. Pichler's Wittwe und Sohn. — Dieser kurze Abriss der Geschichte der Chemie wird zweifelsohne eine freundliche Aufnahme finden. Derselbe giebt in kurzen Zügen eine Uebersicht über die Entwicklung der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart, — und während sonst die historischen Notizen der chemischen Lehrbücher über einzelne Entdeckungen, zumal für den An-

fänger, wenig Interesse bieten, gestaltet sich hier die Sache ungleich günstiger, da die Bedeutung dieser Entdeckungen für die Entwicklung der Wissenschaft hervorgehoben und näher dargelegt wird. Der behandelte Stoff ist einer biographischen Anordnung untergelegt, so dass die einzelnen Abschnitte grösstentheils durch die Namen hervorragender Chemiker bezeichnet werden. Für die Geschichte der Chemie unterscheidet der Verfasser fünf Perioden: 1. Vorgeschichte der Chemie oder Geschichte der chemischen Kenntniss der Alten; 2. Zeitalter der Alchemie, bis zum Beginn des 16. Jahrhunderts; 3. Zeitalter der medizinischen oder Jatrochemie, vom Anfang des 16. bis zur Mitte des 17. Jahrhunderts (Paracelsus bis Boyle); 4. Zeitalter der Phlogistontheorie, von der Mitte des 17. bis gegen Ende des 18. Jahrhunderts; 5. Zeitalter der quantitativen Untersuchungen.

Das Werkchen ist anziehend geschrieben und ermöglicht dem Leser, sich in kurzer Frist einen allgemeinen Ueberblick über die historische Entwicklung der Chemie zu verschaffen. Der Preis desselben beträgt nur 1 Mk. 50 Pfg.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Das Mikroskop und seine Anwendung. Ein Leitfaden bei mikroskopischen Untersuchungen für Apotheker, Aerzte, Medicinalbeamte, Kaufleute, Techniker etc. von Dr. Herm. Hager. Berlin, Verlag von Jul. Springer. Geb. Preis Mk. 4,0. — Von obigem Werkchen ist mit Anfang des Jahres die siebente Auflage erschienen. Dieselbe hält sich, wie der Herr Verfasser in der Vorrede sagt, in dem Rahmen der vorhergehenden, nur ist den Fortschritten in der optischen Praxis bezüglich der Anwendung des Mikroskops, wie auch dem Forschungen auf dem hygienischen Felde Rechnung getragen. Ebenso haben auch die Kapitel über die Prüfung der Nahrungs- und Genussmittel eine Bereicherung erfahren. Pag. 1—60 giebt Verfasser zunächst eine genaue Beschreibung des einfachen und zusammengesetzten Mikroskops; die einzelnen Theile werden je nach Bedeutung und Wirkung erörtert und durch beigefügte vortreffliche Zeichnungen wird überall das Verständniss erleichtert. Das nächste Kapitel handelt von der Handhabung des Instrumentes und giebt dem Anfänger Anweisung, wie er zu verfahren. In den folgenden wird die Anfertigung, Behandlung, Färbung und Aufbewahrung der mikroskopischen Objecte besprochen, die hierzu nothwendigen Instrumente bezeichnet und Vorschriften zur Herstellung der erforderlichen Lösungen, Reagentien, Lacke etc. gegeben. S. 82 beginnt dann die Vorführung und Besprechung der verschiedenen mikroskopischen Objecte in der früheren Reihenfolge, ausgehend von der Pflanzenzelle. Bereichert ist diese Abtheilung durch Anführung der verschiedenen, auf Nahrungsmitteln vorkommenden Schimmelpilze — Aspergillus Penicillum, Micrococcus etc. —, die S. 105—108 bildlich dargestellt sind. Auch bei den Gewürzen sind verschiedene neue Bilder eingefügt — Leinkuchen-, Wicken-, Palmkernmehl, Olivenkern- und Paradieskörnerpulver (als Zusatz zu Pfeffer), Rüben- und Roggenkaffee etc. —, und Honig und Theeblätter mit berücksichtigt. Pag. 167—181 handelt von den Bacteriaceen — Pigment-, Ferment- und pathogene oder parasitische Bacterien — von denen letztere bei den Infectionskrankheiten von hoher Bedeutung. Ueber ihr Verhalten gegen Anilinpigmente, über Kultur etc. wird Auskunft gegeben. Bei Besprechung der Tafel- oder Marktbutter wird auch die Kunst- oder Margarinbutter erwähnt, für die Fleischschau das patentirte Hager'sche Präparirmikroskop (8—10 ℳ), so wie das von Paul Wächter (Berlin SO.) construirte empfohlen. Bei den Parasiten des Weinstockes findet auch der Wurzelpilz, Dematophora necatrix Hartig, die Ursache der Weinstockfäule, Beachtung. Die Hager'schen Werke haben sich so gut eingebürgert, dass eine besondere Empfehlung überflüssig.

Jena. Dr. *Bertram.*

Bacteriologische Diagnostik. Hülfstabellen beim praktischen Arbeiten. Von Dr. James Eisenberg. Verlag von Leopold Voss, Hamburg und Leipzig. — Die Erforschung der Bacterien hat in der Neuzeit solche Fortschritte gemacht, dass es Verfasser für unerlässlich hält, jede Art nach allen Richtungen zu prüfen und deren Identität festzustellen. Er hat es deshalb unternommen, von den zur Zeit bekannten, besonders characterisirten und am häufigsten auftretenden eine grössere Zahl herauszugreifen, sie übersichtlich auf 32 Tafeln zusammenzustellen, nach ihren anatomischen und biologischen Eigenschaften zu schildern und die speciellen Erkennungszeichen hervorzuheben. Zu diesem Behufe hat er dieselben in drei Gruppen gebracht und unterscheidet I. Nichtpathogene Bacterien und unter a) die Gelatine verflüssigende (Nr. 1—14), b) dieselbe nicht verflüssigende (15—24); II. Pathogene Bacterien, a) ausserhalb des Thierkörpers gezüchtete (Nr. 25—61), b) noch nicht gezüchtete (62—65). Als III. Gruppe folgt eine Uebersicht der wichtigsten Pilze, derjenigen Mikroorganismen, die gleich den Bacterien zwar ohne Chlorophyll, sich aber durch den Bau, die Zweigbildung von diesen unterscheiden. Auf den Tabellen sind Rubriken für Fundort, Namen —, Entdecker und Litteratur —, Form der Anordnung, Beweglichkeit —, Wachsthum auf Platten- und Stichkultur, auf Kartoffel, auf Blutserum —, für Sporenbildung etc. etc. — Ein Litteraturnachweis für Bacterien und Pilze ist beigegeben. Verfasser glaubt durch vorliegende Arbeit eine Anweisung zur leichteren Orientirung auf dem Gebiete der Bacteriologie gegeben zu haben und wird dieselbe auch in den betreffenden Kreisen verdiente Anerkennung finden.

Jena. Dr. *Bertram.*

Anleitung zum Sammeln der Kryptogamen von P. Sydow. Verlag von Jul. Hoffmann, Stuttgart. — In botanischen Kreisen ist der Name des Verfassers als Vorstand und Leiter des botanischen Tauschvereins in Berlin und Autor verschiedener botanischer Werke — die europäischen Characeen, die Lebermoose Deutschlands, Oesterreichs und der Schweiz, die Laubmoose Deutschlands — hinlänglich bekannt. Das Bedürfniss nach einer kurzgefassten Anleitung in das Studium der Kryptogamenkunde ist nicht zu bestreiten und Verfasser hat es unternommen und verstanden, diese Lücke auszufüllen. In der Einleitung wird zunächst darauf hingewiesen, wie nothwendig eigenes Sammeln und die Anlegung eines Herbariums ist und dann auf alle die Punkte aufmerksam gemacht, die beim Sammeln, bei Einrichtung und Aufbewahrung eines solchen zu berücksichtigen sind. Seite 6—20 handeln vom Mikroskop, das beim Studium unentbehrlich; die Construction desselben, der Zweck und die Bestimmung der einzelnen Theile wird erläutert, über Handhabung desselben, über die wichtigsten Anforderungen, die an das Instrument gestellt werden müssen, über die Prüfung etc. Aufschluss gegeben; ebenso sind auch die Instrumente und Utensilien, die dem Mikroskopiker unentbehrlich, aufgeführt. Nachdem auf pag. 21 noch die grossen Abtheilungen, in die das Pflanzenreich sich gliedert, aufgestellt, tritt Verfasser an die eigentliche Aufgabe und behandelt zunächst die niedrigste Stufe des Pflanzenreichs, die Pilze. Diese Familie zählt nicht nur die meisten Arten, sie bietet auch in Bezug auf Einsammeln, Präpariren, Bestimmen und Aufbewahren die meisten Schwierigkeiten. Ueber alle diese Punkte, auch über die verschiedenen Kulturmethoden, finden wir in dem Büchlein Aufschluss und Anweisung, wie man zu verfahren. Seite 66—76 handelt von den Flechten, den kryptogamischen Pflanzen, deren Lager aus einer Verbindung von gegliederten Fäden und chlorophyllhaltigen Zellen besteht und deren Fruchtkörper Sporen in Schläuchen erzeugen. Auch hier wird über Vorkommen, über die Art des Einsammelns, die je nach dem Bau derselben verschieden, über die hierbei erforderlichen Werkzeuge berichtet. Ebenso wird hervorgehoben, worauf man beim Bestimmen und Präpariren zu achten, wie zur mikroskopischen Untersuchung geeignete Schnitte hergestellt werden etc. Bei den Algen macht

Verfasser die Sammler auf Zeit und Orte ihres Vorkommens aufmerksam und zählt dann alle die Gegenstände auf, mit denen derselbe auf Excursionen versehen sein muss. Das Präpariren derselben ist bei weitem umständlicher und erfordert eine Reihe von Manipulationen, die einzeln angegeben und besprochen werden.

Die Characeen, die sich hier anschliessen, bieten beim Sammeln nur wegen ihrer leichten Zerbrechlichkeit Schwierigkeiten und wird dieserhalb Vorsicht empfohlen, auch wird darauf hingewiesen, dass verschiedene Species gesellschaftlich an einzelnen Lokalitäten auftreten und darauf zu achten sei. Die Leber- und Laubmoose bilden die 5. und 6. Familie, von denen namentlich die letzteren sich zahlreiche Freunde erworben. Zunächst wird auf die Unterscheidungsmerkmale in der Blatt- und Fruchtbildung hingewiesen und dann über Sammeln und Präpariren, das ja hier nur geringe Mühe verursacht, das Erforderliche mitgetheilt. Die Untersuchung der letzteren betreffend, wird auf die einzelnen, vorzugsweise zu beachtenden Theile — Blattnetz, Kapsel, Deckel, Peristom und Haube — aufmerksam gemacht.

Den Schluss bilden die Gefässkryptogamen — Farne, Schachtelhalme, Bärlappgewächse und Wurzelfrüchtler —. Auch hier finden wir jede Familie und ihre wichtigsten Organe kurz und treffend beschrieben und überall hervorgehoben, worauf der Sammler vorzugsweise zu achten. Als eine dankenswerthe Zugabe ist es zu betrachten, dass jeder Familie ein alphabetisches Verzeichniss der dieselbe behandelnden Werke und auch die Adressen verkäuflicher Exsiccaten-Sammlungen beigefügt.

Allen, die in Folge ihres Berufes oder aus Neigung sich mit den Kryptogamen eingehender beschäftigen, wird das Büchlein wesentliche Dienste leisten. Eine nähere Kenntniss des Inhaltes wird ihren Excursionen grösseren Erfolg sichern, ihnen viel Zeit ersparen, das Studium erleichtern und damit die Freude an demselben steigern, die nach den Anweisungen angelegte Sammlung an Werth und Bedeutung gewinnen.

Jena. Dr. *Bertram*.

Gaea, Zeitschrift zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse, sowie der Fortschritte auf dem Gebiete der gesammten Naturwissenschaften, herausgegeben von Dr. Herm. Klein. Verlag von E. Mayer in Köln. — Mit dem vorliegenden Hefte eröffnet die Zeitschrift ihren 22. Jahrgang, gewiss ein sicherer Beweis, dass dieselbe in den Kreisen, die sich für Naturwissenschaften interessiren, die neueren Forschungen und Entdeckungen auf dem Gebiete der Geographie aufmerksam verfolgen, sich viele Freunde erworben und fest eingebürgert hat. Wie sehr auch die Zahl der Zeitschriften ähnlicher Tendenz gestiegen, die Gaea wird in Bezug auf Reichhaltigkeit und Gediegenheit des Inhalts immer in erster Reihe stehen, dafür bürgt uns die grosse Zahl namhafter Gelehrten, die dem bekannten Herausgeber zur Seite stehen.

Das vorliegende erste Heft des neuen Jahrganges beginnt mit einem Bericht über einen populären Vortrag von Professor Clausius über den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Agentien — Licht, Wärme, Elektricität, Magnetismus —, durch welche die Natur ihre Wirkungen hervorbringt.

Weiter folgt eine Schilderung der Insel Formosa von E. Kuhstrat in Tokao (Formosa). Klima, Bodenbeschaffenheit und Bodenerzeugnisse, Thier- und Pflanzenwelt werden besprochen und über das Leben auf derselben, seine Leiden und Freuden berichtet. Verf. giebt schliesslich seiner Freude darüber Ausdruck, dass auch Deutschland sich endlich an überseeischen Unternehmungen betheilige, er ist weiter der Ansicht, dass, wenn auch von Ackerbau in diesen noch unbesetzten tropischen Länderstrichen abzusehen, doch ihre Bedeutung für den Handel nicht zu verkennen und darum der Werth ihres Besitzes nicht zu unterschätzen sei. Vom Herausgeber finden wir die

Beschreibung eines neuen einfachen Instrumentes zur genauen Bestimmung der Ortszeit, vom Erfinder Chronodeik genannt, nebst Anweisung zum Gebrauch desselben, sowie Berechnung und Richtigstellung für die verschiedenen Orte, die je nach der Jahreszeit und der geographischen Breite verschieden. Dr. Ph. Müller berichtet über die Regenverhältnisse und Wasserstandsschwankungen des Oberrheins, im Anschluss an eine vom badischen Centralbureau für Meteorologie und Hydrographie veröffentlichte interessante Untersuchung über die Niederschlagsverhältnisse Badens und der Nachbarländer von Siebert. Ueber die vom österreichischen Touristenklub erfolgte Erforschung der unterirdischen Verbindungswege in Karst, den Kesselthälern von Krain und den Versuch, dieselben zu erschliessen und passirbar zu machen, handelt ein Aufsatz von Franz Kraus. Den Schluss der ersten Abtheilung bildet eine Abhandlung über die Grundanschauungen der zoologischen Systematik von Linné bis zur Gegenwart von Karl Friedrich Jordan. Der astronomische Kalender für den Monat Mai nebst Erklärung desselben, sowie eine Besprechung neuer naturwissenschaftlicher Entdeckungen und Beobachtungen bilden wie bisher die zweite Abtheilung.

Jena. Dr. *Bertram.*

Naturgeschichte des Pflanzenreiches. Grosser Pflanzenatlas mit Text für Schule und Haus. 80 Grossfoliotafeln mit mehr als 2000 fein colorirten Abbildungen und 40 Bogen erläuterndem Text mit zahlreichen Holzschnitten. Herausgegeben von Dr. M. Fünfstück, Privatdocent am Königlichen Polytechnikum zu Stuttgart. Stuttgart, Emil Hänselmanns Verlag. — Das Werk soll in 40 zweiwöchentlichen Lieferungen, von denen die erste zur Besprechung vorliegt, in regelmässiger Folge erscheinen. Der Autor hat sich in erster Linie die Aufgabe gestellt, die einheimische Flora möglichst vollständig zu behandeln, daneben aber auch die ausländischen Pflanzenfamilien zu berücksichtigen, soweit dieselben als Arznei-, Handels- und Kulturpflanzen besondere Bedeutung beanspruchen, überhaupt alle die Pflanzen ausführlicher zu besprechen, die unseren Bedürfnissen näher stehen. In der „Allgemeinen Einleitung" erörtert Herausgeber zunächst die allgemeinen naturwissenschaftlichen Begriffe, unorganische Körper — Mineralienkunde — und organische — Pflanzen- und Thierkunde —, kommt dann zu den Grundstoffen, Elementen, aus denen die Naturkörper bestehen und dass im Thierreiche der Stickstoff, in den Pflanzen der Kohlenstoff überwiege. Uebergehend zu den letzteren bespricht derselbe die Zusammenstellung derselben nach bestimmten Merkmalen zu Klassen und Ordnungen — künstliches —, oder Familien und Gattungen — natürliches System — und ihre wissenschaftliche Benennung. Auf pag. 5 folgt dann die specielle Einleitung; Verfasser theilt die Botanik ein in die allgemeine — Morphologie, Biologie, Anatomie und Physiologie der Pflanzen, die specielle — Systemkunde, beschreibende —, die angewandte Botanik — land- und forstwissenschaftliche und pharmaceutische — und die Pflanzengeographie. Hierauf wird die Pflanze nach ihrer äusseren Gliederung besprochen, von der niedersten Stufe der Entwickelung ausgehend, die Elementar- und zusammengesetzten Organe, deren Bedeutung, Verrichtungen und Bestimmung eingehend behandelt. Die erste Lieferung beschreibt die Wurzel und ihre verschiedenen Formen — Haupt- und Nebenwurzel, den Stamm — Rhizom, Knolle, Zwiebel, Stamm, Stengel, Schaft etc. — und das Blatt — Scheide, Stiel, Form und Fläche —. Soweit der Text. Derselbe beschränkt sich zwar auf das unbedingt Nothwendige, ist aber dabei bestimmt, klar und leicht verständlich und dem heutigen Standpunkt der Wissenschaft entsprechend. Demselben sind 3 Doppeltafeln Abbildungen, die Nrn. 18, 25 und 43 beigegeben. Auf der ersten finden wir Pflanzen aus der Familie der Iridiaceen, Amaryllideen und Liliaceen, und zwar Leucojum vernum L., Galanth. nival. L., Streptopus amplexifol. L., Iris germanica, sibirica und pumila L., Ir. pallida Lam., Convallaria majal. L., von Ausländern: Aloe vulgar. L., Agave

lurida L. und Sternbergia lutea R. et Sch. Tafel 25 bringt mehrere Gruppen aus der Familie der Cyperaceen: Cladium Mariscus K. Br., Scirpus lacustr. L. und rufus Schrd., Eriophor. angustifol. Roth., Elyna spicat. Schrd., Kobresia caricina Willd. und verschiedene Carices, Pflanzen der einheimischen, z. T. der alpinen Flora. Tafel 43 enthält Repräsentanten der Familie der Ranunculaceen: Aconitum Napellus und Anthora L., Anemone vernalis L., Helleborus foetidus L., Nigella etc. Die vorliegenden Abbildungen — Habitusbilder, — sind naturgetreu, auch im Kolorit meist gut getroffen und leicht zu erkennen. Soweit diese erste Lieferung eine Beurtheilung überhaupt gestattet, dürfte das Unternehmen der gestellten Aufgabe entsprechen und allen denen, die sich mit dem Studium der Pflanzenwelt befassen, Halt und Stütze bieten und ihnen die Kenntniss der Flora ihrer Umgebung erleichtern. Möge dasselbe in diesen Kreisen die verdiente freundliche Aufnahme finden, zumal der Preis — die Lieferung 50 Pfg., das ganze Werk 20 Mk. — in der Voraussetzung einer starken Betheiligung sehr niedrig gestellt ist. Ob der Atlas auch für pharmaceutische Studien ausreichend, wird sich aus den nachfolgenden Lieferungen ergeben. Aus dem Verzeichniss der Tafeln 1—45 ist zu ersehen, dass von den Kryptogamen — Algen, Flechten, Laub- und Lebermoosen, Farn und Schwämmen namentlich die letzten sehr reich vertreten sind.

Jena. Dr. ***Bertram.***

Von **Köhlers Medicinalpflanzen** in naturgetreuen Abbildungen mit kurz erklärendem Texte, Atlas zur Pharmacopoea Germaniae etc. (herausgegeben von G. Papst, Verlag von Fr. E. Köhler in Gera) ist die 17. und 18. Lieferung erschienen. Beide entsprechen wiederum voll und ganz den Erwartungen zu denen die bisher ausgegebenen berechtigen. Die Abbildungen führen uns vor „Humulus Lupulus L., Achillea Millefol. L., Artemisia Absinthium L., Mentha piperita L. und Mentha viridis L., var. crispata Schrader, Melissa officinal. L. — alle nach lebendenExemplaren gezeichnet, — Aconitum Napellus L. und Cetraria islandica Acharius. Die Abbildungen zeigen uns z. T. die ganze Pflanze oder einen blühenden, beblätterten Stengel, die Blüthen und einzelnen Theile derselben — Kelch, Blumenblätter, Staubgefässe, Pollen etc. — in natürlicher Grösse und vergrössert, ganz oder zerlegt — die Früchte und Samen im Längs- und Querschnitt so treu der Natur nachgebildet, wie es nur die wahre Kunst verbunden mit der Liebe für die Pflanzen selbst vermag. Ganz vorzüglich gelungen ist der blühende Hopfenzweig!

Im Texte wird bei jeder Pflanze Bezug genommen auf ihre Stellung im natürlichen System, auf Vaterland, Verbreitung, Blüthezeit, Namen und Geschichtliches, auf Officinelles (nicht officiell, wie es irrthümlich bei Aconitum steht) etc. etc. Die Beschreibung selbst ist durchweg scharf und erschöpfend, sie erstreckt sich auf alle Organe. Wo die betreffende Drogue, oder das aus derselben dargestellte Präparat, von verschiedenen Species derselben Gattung entnommen werden darf, wie bei Aconitum, oder wenn die officinelle Pflanze in mehreren Varietäten auftritt, wie Mentha, so wird auch darauf gebührende Rücksicht genommen. Ebenso wird auf etwaige Verwechselungen hingewiesen. Zum Schluss kann nur immer der Wunsch ausgesprochen werden, dass das Unternehmen die wohlverdiente Unterstützung finden, dass es namentlich in den Bibliotheken der Apotheken sich einbürgern möge.

Jena. Dr. ***Bertram.***

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 6. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Beiträge zur Kenntniss pharmaceutisch wichtiger Gewächse.

Von Arthur Meyer, Göttingen.

VIII. Ueber die Knollen der einheimischen Orchideen.

(Fortsetzung.)

II.

Morphologie und Entwicklungsgeschichte der einfachen Knollen der blühreifen Pflanzen unserer einheimischen Orchideen.

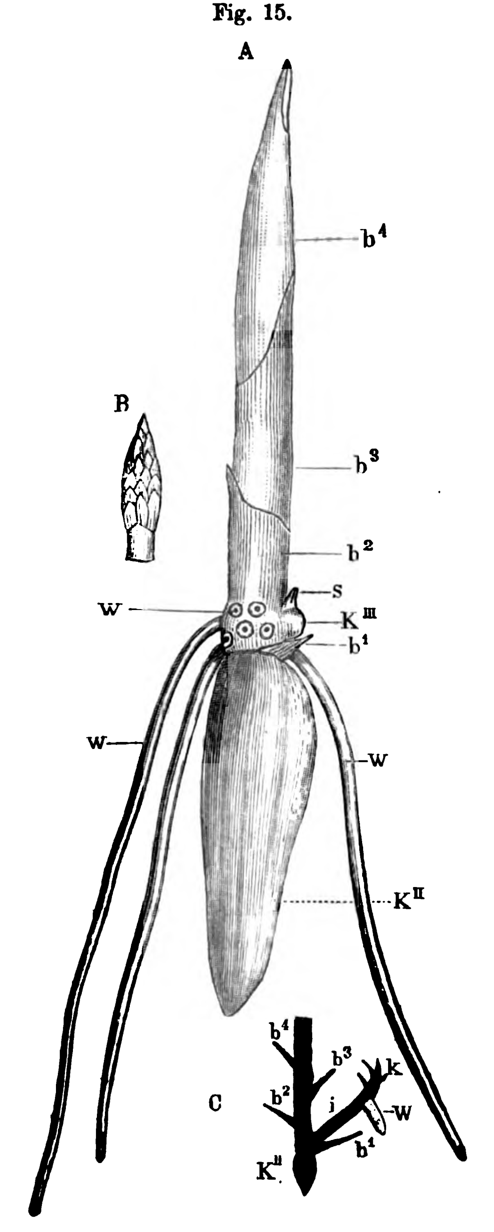
a. Entwickelung der Knolle von Orchis purpurea Huds.

Wie schon gesagt, übernehmen bei älteren Pflanzen eine Achselknospe und eine in deren Achse entstehende Seitenwurzel zusammen die vegetative Fortpflanzung der Orchispflanze, indem sie sich beide zur Knolle entwickeln.

Wie die Entwickelung dieser Knolle bei der blühreifen Pflanze vor sich geht, soll das Folgende zeigen.

Nimmt man Anfangs November eine Pflanze aus der Erde, so findet man, dass dieselbe aus einer grossen Knollenwurzel Fig. 15, *A* K^{II} besteht, und einer der Knollenwurzel aufsitzenden, kurzen beblätterten Achse, welche mit einem Blüthenstande abschliesst. An der Achse sitzen 2—3 gut erhaltene Scheidenblätter (Fig. 15 *A*, b^2, b^3, b^4), ferner ein oder zwei vertrocknete Scheidenblätter b^1. Diese schliessen die 5—6 Laubblätter und den noch kleinen Blüthenstand (Fig. 15, *B*) ein. In der Achsel des Scheidenblattrestes b^1, also des drittletzten oder viertletzten Scheidenblattes sitzt ein Achsel-Knöspchen *s*, darunter sieht man die junge Knollenwurzel (K^{III}). Knöspchen und Knollenwurzel zusammen bilden das junge Knöllchen. In gleicher Höhe mit diesem Knöspchen durchbrechen etwa 12 Wurzeln (*w*) die Achse, theilweise auch die Basis des Scheidenblatts b^2.

Fig. 15.



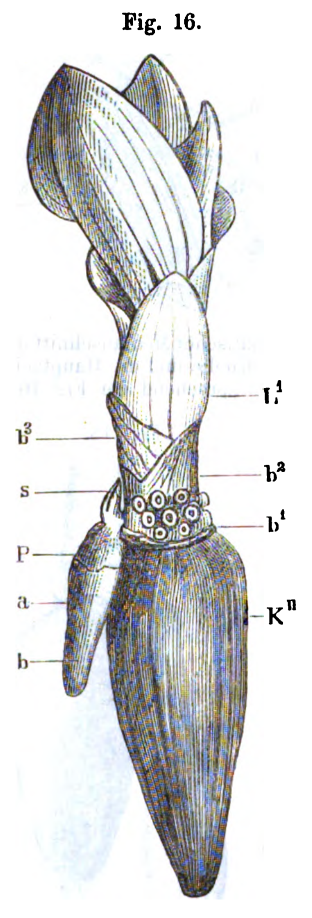
A Skizze einer am 2./11. 84 geernteten Pflanze von Orchis purpurea, mit 4 Scheidenblättern und 5 Laubblätter. — *B* Skizze des Blüthenstandes. — *C* Schema für d. Anordnung der in *A* sichtb. Theile.

Durchschneidet man das Knöllchen K^{III} und die Achse von dessen Mutterpflanze median, so erhält man ein Bild, wie es in Fig. 29 dargestellt ist. Wir kommen auf diese Abbildung im nächsten Capitel zurück, hier sei nur Folgendes bemerkt. b^1 ist das median durchschnittene Scheidenblatt b^1 der Fig. 15, als dessen Achselknospe die Knospe K entstand, deren Achse von i bis a reicht. Der Vegetationspunkt erscheint also hier schon nicht mehr als directe Fortsetzung der Achse, er ist etwas bei Seite gedrängt oder hat sich aufgerichtet, während sich innerhalb der Achse die Nebenwurzel W gebildet hat, welche das Gewebe P der Achse vor sich her schiebt und dehnt und zugleich nach abwärts wächst, also sich nach und nach so stellt, dass ihre Achse mit der Achse der Knospe zusammenfällt. Zugleich sehen wir, dass sich die Achse des Knöspchens, in ähnlicher Weise wie manche Blüthenachsen schon etwas vertieft hat,

so dass die älteren Scheidenblätter höher inserirt sind als die jüngeren. Ein Schema für die morphologische Auffassung der jungen Knolle, welche in Fig. 29 darstellt ist, habe ich in Fig. 15 *C* gegeben. K^{II} bedeutet die Knolle K^{II} Fig. 15, *A*; b^{I} ist das Scheidenblatt b^{I} aus letzterer Figur. *i* ist die Achse des Achselknöspchens, dessen Vegetationspunkt bei *K* liegt, während *W* die daraus hervorbrechende Nebenwurzel andeutet.

Wenn wir die Pflanze weiter beobachten, so finden wir, dass, je nach den Umständen, unter welchen sich dieselbe befindet, wahrscheinlich je nachdem sie mehr oder weniger tief im Boden steht, eine schwächere oder stärkere Streckung des Achsenstückes *st* der Fig. 29 und des Basaltheils des ältesten Scheidenblatts bei *g* eintritt.

Fig. 16.



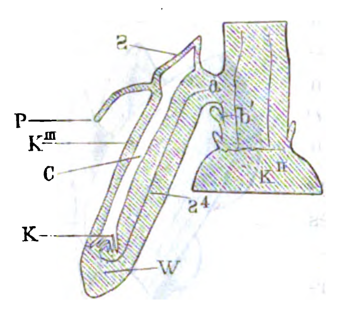
Am 19./12. 84 geerntete Pflanze mit langer Knospenachse.

In Fig. 16 ist eine am 19. December geernte Pflanze skizzirt, welche ihre Laubblätter schon über die Erde gesandt hatte, weil sie sehr flach im Boden stand. Dort sehen wir die Achsenpartie (*st*, Fig. 29) des Knöspchens so sehr verlängert, dass die Wurzel *W* Fig. 29, ohne weiter ausgebildet zu sein, nur die Region unterhalb *b* in Fig. 16 einnimmt. Das ganze obere Stück des wurzelähnlichen Gebildes besteht aus dem gestreckten Achsenstücke *st* Fig. 29 .

Von dem Scheidenspalt des ersten Blättchen des Knöspchens (bei *s*) bis hinab zu dem der Wurzel aufsitzenden übrigen Knöspchen verläuft also ein geschlossener Kanal, der nur durch den Scheidenspalt des ersten Blättchens der Knospe mit der Aussenwelt communicirt. Das beistehende Schema Fig. 17 für die junge Knolle *P* der Fig. 16 verdeutlicht diese Erscheinung.

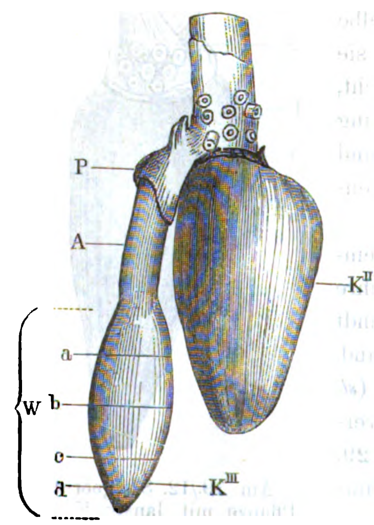


Fig. 17.



Schematischer Medianschnitt durch die junge Knolle und die Hauptachse, entsprechend der Fig. 16.

Fig. 18.



Am 10. April 1885 geerntete Knollen von Orchis purpurea. — *A* hohler Achsenstiel. — *W* Knollenwurzel. — K^{II} vorjährige Knolle. — *P* Rest des durchbrochenen Achsengewebes. Orchis purpurea.

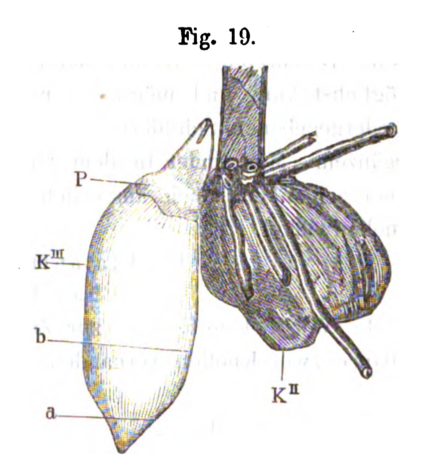
b^I Fig. 17 ist der Rest des Deckblattes des Achselknospe. *a* ist die Achse der Seitenknospe und entspricht der Region *i* in Fig. 29. *S* ist dies älteste Scheidenblättchen des Knöspchens, entsprechend *s* der Fig. 29, *s* 4 ist das jetzt sehr gestreckte Achsenstück *st* der Fig. 29. *K* ist das Knöspchen, welches in der Tiefe des Canales *C* sitzt. K^{II} ist die obere Partie der alten Knolle.

Ich mache dabei besonders darauf aufmerksam, dass die noch eine Zeit mitwachsende Hülle des Achsengewebes (*P* der Fig. 29) von der sich verlängernden Achse und Wurzel durchstossen und dass der Rest in den Figuren, auch in Fig. 16 und 17, mit *P* bezeichnet ist.

Die Streckung des Achsentheiles unterbleibt in vielen Fällen fast ganz bei alten blühreifen Pflanzen, welche spontan wachsen; dann sitzt die junge Knolle ohne Stiel der Mutterpflanze dicht an; der Canal *C* ist dann sehr kurz und gleicht etwa dem in Fig. 21, 3 für Platanthera dargestellten Hohlraum zwischen dem 1. Scheidenblatt und dem 2. Scheidenblatt des Knöspchens. (Ueber anormale Streckung von mehreren Blattbasen siehe 1, Fig. 36, Tf. IX.) Bis Mitte April verändert sich nun der hohle Achsenstiel, wenn ein solcher vorhanden, nur wenig, er wächst etwas in die Länge, ebenso verhält sich das Knöspchen; dagegen vergrössert sich die Wurzel (*W*, Fig. 17) mehr und mehr, verdickt sich und bildet die Hauptmasse der Knolle (*W*, Fig. 18). Die Laub-

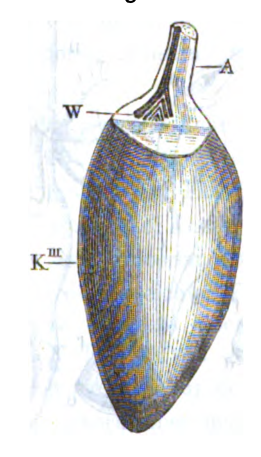
blätter der Pflanze werden langsam entwickelt, sind Mitte März etwa zur Hälfte, Mitte April völlig entfaltet und nun tritt auch schnell der Blüthenstand hervor, welcher Anfangs Mai völlig ausgebildet ist. Dann ist die Knolle II, welche bisher noch mehr oder weniger prall und fest war, runzelig und weich geworden, völlig ausgesogen (Fig. 19). Die Knolle K^{III} wächst noch so lange weiter, bis die Pflanze abstirbt und gleicht im Juni, im ausgewachsenen Zustande, der Knolle K^{II} der Fig. 15 *A*, nur befindet sich selbstverständlich die Knospe, welche den Gipfel der Knolle einnimmt, noch im unentwickelten Zustande (Fig. 20).

Fig. 19.



Am 30. April 1885 gesammelte Knollen. Die junge Knolle K^{III} hat in diesem Falle keinen Stiel entwickelt.

Fig. 20.



Am 4. Juni 1885 gesammelte junge Knolle. Der hohle Stiel *A* der Knolle ist oben quer durchschnitten und dann durch einen Längsschnitt halbirt, so dass das durchschnittene Knöspchen *W* sichtbar wird.

Letztere wächst aber nun langsam aus und kann Ende August schon 2 Centimeter lang sein. Dann brechen auch eben die Nebenwurzeln durch, welche wir im November im völlig entwickelten Zustande fanden. Die Knollenwurzel K^{III} macht sich ebenfalls schon Ende August bemerkbar, wächst aber anfangs langsam, wie man aus dem bisher Gesagten leicht ersehen kann. — Das ist also im Grossen und Ganzen der Entwickelungsgang der Knolle. Irmisch hat die morphologischen und äusserlich wahrnehmbaren entwickelungsgeschichtlichen Momente vorzüglich genau für Platanthera bifolia untersucht, und es war daher unnöthig, dass ich diese bei der eben

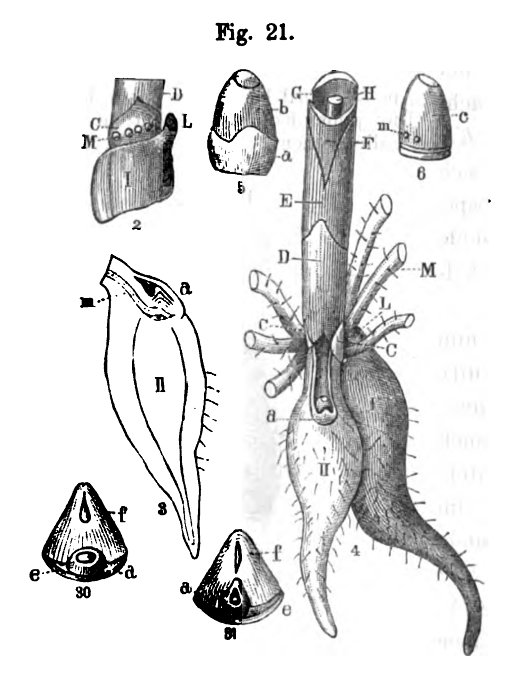
beschriebenen Pflanze eingehender verfolgte. Die Lücken, welche meine Beschreibung bietet, kann man nach der in dem Folgenden möglichst kurz und möglichst mit des Verfassers eignen Worten[1] wiedergegebenen Schilderung der vegetativen Theile von Platanthera ergänzen. Man findet in dem Folgenden zugleich die Beschreibung einer schlanken, auch äusserlich wurzelartig aussehenden einfachen Knollenwurzel.

b. Platanthera bifolia.

Nach Irmisch.

I. Wie bekannt, sind zur Zeit der Blüthe (Juni, Juli) an der Pflanze zwei Knollen vorhanden: eine ältere, verschrumpfende und absterbende (Fig. 21, *L*) und eine frische (Fig. 21, 4, II und Fig. 21, 3 im Längsschnitt). Die ältere Knolle hat an ihrem oberen Ende einen bald längeren, bald kürzeren kegelförmigen Fortsatz, an dessen Spitze man eine von abgestorbenem Parenchym gebildete Narbe (*L*) bemerkt. An dieser Stelle hing die Knolle mit dem vorjährigen, nun meist gänzlich verschwundenen Stengel zusammen. Neben diesem Fortsatze, an dem eine schiefe, abschüssige Fläche bildenden Scheitel der Knolle steht der diesjährige Blüthenstengel (Fig. 21, 2 *D*). An seiner Achse bemerken wir, von unten aufsteigend,

Fig. 21.



1) Es sind einige Worte geändert, welche das Verständniss des richtigen Sachverhaltes erschweren; vorzüglich ist an einigen Stellen statt Knolle Knollenwurzel gesagt. Man vergleiche, um die Gründe kennen zu lernen, die Abhandlung von Irmisch.

1) zu äusserst ein kurzes Scheidenblatt (Fig. 21, 2 u. 4, *C*). Die Basis desselben ist von mehrern einfachen langen Nebenwurzeln (*M*) durchbohrt; diese stehen, so weit die Rückseite des Blattes ihn umschliesst, rings um den Stengel.

2) Ein etwas längeres, daher aus der Scheidenmündung des ersten hervorragendes, zweites Scheidenblatt (*D*). Es alternirt ziemlich genau mit dem ersten. Seine Rückseite ist am Grunde etwas gespalten, und durch die Spalte hervor hat sich die frische Knolle gedrängt (Fig. 21, 4, II.)

3) Mit dem zweiten alternirt ein drittes, abermals längeres Scheidenblatt (*E*). Diese drei Scheidenblätter stehen fast unmittelbar übereinander. Zur Blüthezeit sind sie gewöhnlich schon ganz vertrocknet, sonst aber unversehrt.

4) Ein Laubblatt *F*; es ist durch ein deutliches Internodium vom dritten Scheidenblatte getrennt.

5) Ein zweites Laubblatt (*G*). Es steht gewöhnlich dem ersten Laubblatte scheinbar gegenüber; nicht selten aber entwickelt sich das Internodium zwischen beiden zu einer ziemlichen Länge. (Auf dieses zweite Laubblatt folgen dann, durch deutliche Internodien getrennt, 3—5 schmale kurze Blätter, deren Achseln steril sind; dann kommen die Bracteen).

II. Die frische, durch die Rückseite des zweiten Scheidenblattes hervorgetretene Knolle (II.) (entsprechend K^{III}, Fig. 18) ist mit zarten Härchen besetzt, wie dies auch mit der älteren der Fall ist. Eine kurze Strecke unterhalb der Stelle, wo die frische Knolle mit dem Blüthenstengel zusammenhängt, auf der von letzteren abgewendeten Seite, findet sich an dieser Knolle eine seichte Vertiefung. (Diese entspricht dem Kanal *C*, Fig. 17, welcher hier nicht geschlossen ist) und in dieser eine Knospe (entsprechend, *K*, Fig. 17) von circa 2 bis 3''' Länge (Fig. 21, 4, u. 3 *a*). Sie ist, so weit sich das zur Zeit, wo die untern Blüthen bereits verwelkt sind, die obern aber noch blühen, deutlich erkennen lässt, aus mehreren häutigen Scheidenblättern zusammengesetzt, (ähnlich würde sich also Ende Juli auch das Knöspchen *s*, Fig. 15 von Orchis purpurea verhalten), die mehr oder minder dicht übereinander liegen. Das äusserste ist auch das niedrigste, an seinem Rande wird es schon früh zerstört (Fig. 21, 4 u. 5, *a*); aus demselben hervor sieht der obere Rand des zweiten, aus diesem die Spitze des dritten. Nimmt man diese Blätter der Knospe nach einander hinweg, so erkennt man, dass die Achsel des ersten, zweiten

und nicht selten auch des dritten steril ist; gewöhnlich aber findet man ein kleines Knöspchen, das aber meist nicht zur Ausbildung kommt, schon in der Achsel des dritten Blattes. Aussen am Grunde des letzteren (Fig. 21, 6, *m*) sieht man schon in Form ganz niedriger, rundlicher Erhabenheiten die ersten Anfänge der Wurzelfasern. In der Achsel des vierten endlich findet man regelmässig die erste Anlage eines Knöspchens (Fig. 22, 8 *b*, *a'*), welches immer grösser, als das in der Achsel des dritten Blattes ist. Das erste Blatt des Knöspchens bildet einen flachen ringförmigen Wulst oder Wall. Dieser Ring wird nach unten, der Insertionsfläche des vierten Blattes zu, frühzeitig etwas breiter als an den andern Stellen, indem sich dort schon die erste Andeutung der sich bildenden Knollenwurzel findet (Fig. 22 8 *a*, *a'*).

(Fig. 21, 30 zeigt die ersten Anfänge der Knospe bei Orchis mascula, Anfangs Mai: *e* ist die Insertionsstelle des Mutterblattes der Knospe, welches das fünfte Blatt der Pflanze II. ist; *f* ist das sechste Blatt von der Vorderseite mit der Scheidenspalte; *a* ist das noch ringförmige erste Blatt der Pflanze III. Das Knöspchen steht in der Achsel des fünften Blattes der Knospe *f*. Die beiden ersten Blätter sind steril, in der Achsel des 3. und 4. stehen auch Knöspchen, doch kommen sie nicht zur Entwickelung, das 6. Schuppenblatt ist steril, das 7. Blatt ist ein Laubblatt. Fig. 21, 31. Ende Juni).

Es findet sich noch ein fünftes Scheidenblatt *e*, das weitere Blattgebilde, die Laubblätter, einschliesst. Die Differenz zwischen dem zuerst Mitgetheilten, wonach die junge Knospe in der Achsel des vierten Scheidenblattes, und zwischen der obigen Beschreibung (I, 2), wonach die Knolle und so auch die von ihr getragene Knospe aus der Achsel des zweiten Scheidenblattes hervortritt, wird sich im Verlaufe der Untersuchung von selbst ausgleichen.

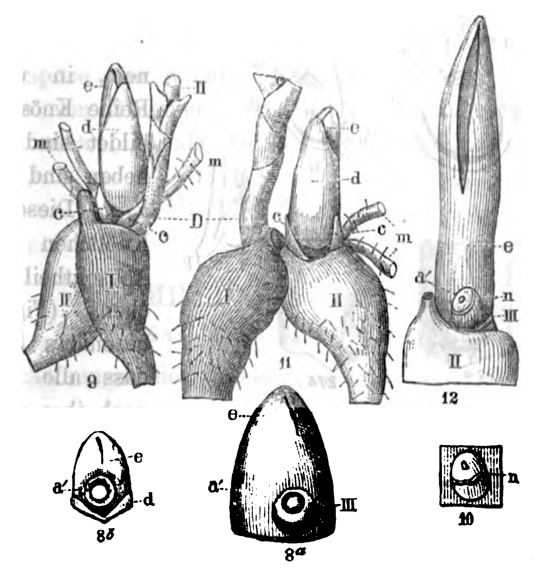
Wir haben also an der blühenden Pflanze so zu sagen drei Pflanzen: nehmen wir an, der Stengel auf dem Gipfel der ältern Knolle (Fig. 21, 4, *L.*) blüht 1846, so wird die Knospe auf dem Gipfel der frischen Knolle (II.) 1847, und das Knöspchen (Fig. 21, 4, *a* und Fig. 22, 8 *a* III.) endlich in der Achsel des vierten Scheidenblattes der oben erwähnten Knospe (II.) 1848 blühen.

III. Nach der Fruchtreife sterben im Laufe des Spätsommers und des Herbstes alle Theile der Pflanze I. ab; doch pflegt der vertrocknete Blüthenstengel und die ausgesogene Knolle noch lange bis in den Herbst, selbst bis zum nächsten Jahre neben der frischen Pflanze stehen zu bleiben; dagegen beginnt nun die Knospe der Pflanze II., deren Knollenwurzel ihre völlige Ausbildung erhalten

hat, immer länger und dicker zu werden (Fig. 22, 9, 11) und man erkennt bald in ihrem Innern die beiden Laubblätter und den von ihnen eingeschlossenen Blüthenstand. Die Wurzeln (*m*) brechen, wenn die Witterung günstig ist, bereits Ende Juli aus der Achse der Knospe der Pflanze II. hervor. Die beiden untern Schuppenblätter der Knospe (Fig. 21, 5, *a*, *b*) sterben ab und sind im Herbste bis auf undeutliche Reste ganz verschwunden, so dass das Scheidenblatt (Fig. 22, 9, 11 *c*), durch welches die Wurzelzasern hervorbrechen und welches ursprünglich das dritte war, nun das äusserste oder erste und das, in dessen Achsel die Knospe der Pflanze III. steht (*a*) — ursprünglich das vierte — als das zweite erscheint. Die junge Knospe steht also bei Platanthera in der Achsel des vorletzten Scheidenblattes.

Die Knospe, aus der sich die Pflanze III. bildet, hat sich nun auch etwas vergrössert und verändert (Fig. 22, 10). Das im Frühjahre ringförmige Blatt (Fig. 22, 8, *a'*) ist gegen den Herbst bis auf eine kleine Oeffnung geschlossen, deren Ränder sich später an oder auch über einander legen. Von diesem Blatte sind noch einige Blätter eingeschlossen. Die Anschwellung, welche man im Frühjahre an der unteren Seite der Knospe wahrnimmt, ist nun weit stärker

Fig. 22.

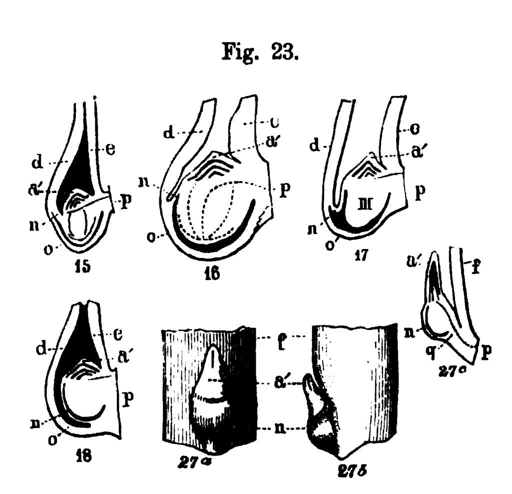


(Nach 1, Tf. IX, 8*a*, 8*b*, 9, 10, 11, 12). Beschreibung im Text.

hervorgetreten, und man erkennt schon ganz deutlich in ihr die junge Knollenwurzel. Sie hat die untere oder vordere Seite der Basis des ersten Knospenblattes der Pflanze III. (Fig. 22, 12*a'*) von dem Stengeltheile der Pflanze II., dem die Knospe ursprünglich (Fig. 22, 8*a* und 8*b*) ringsum ziemlich dicht aufsass, weggeschoben, während die obere oder hintere Seite der Basis des ersten Knospenblattes an dem entsprechenden Stengeltheile der Pflanze II. stehen geblieben ist. So ruht nun die Knospe auf dem Gipfel der jungen Knollenwurzel. Um eine deutliche Anschauung von dem Verhalten der jungen Knollenwurzel zu ihrem Knöspchen und insbesondere auch zu dem Blatte, in dessen Achsel letzteres steht, zu erlangen, muss man einen senkrechten Schnitt durch die Mittellinie jenes Blattes und der ganzem übrigen Knospe der Pflanze II. führen.

Irmisch beschreibt nun in richtiger, aber etwas umständlicher Weise die von uns schon oben für das Knöllchen *K*III., Fig. 15*A* auseinandergesetzten Verhältnisse des Knollenwürzelchens und seiner entweder vom Parenchym der Achse des Knöspchens allein (Fig. 23, 18, 27*c*) oder von diesem und dem Parenchym der Basis des Deckblattes (*d*) gebildeten Hülle (*o* der Figuren 23, 15, 16, 17).

Fig. 23.



(Nach 1 Tf. IX, Fig. 15, 16, 17, 18, 27*a*, 27*b*, 27*c*).

Diese Verhältnisse sind nach dem früher Gesagten ohne weiteres aus Fig. 23 zu erkennen, in welcher eine Reihe Knöspchen abgebildet sind. Hervorzuheben sind Fig. 23, 27*a*, *b*, *c*. Diese bilden ein Knöllchen ab, dessen Achsentheil *q* des Knöspchens (Fig. 23, 27*a*) besonders lang ist, so dass alle Theile jetzt noch ihre normale Stellung besitzen. Das Knöspchen *a'* bildet das Ende der geraden Achse *q*. Die Wurzel *n* bricht seitlich aus der Achse hervor. Fig. 23, 27*a* zeigt das Knöllchen von vorn, Fig. 27*b* von der Seite. Das zuletzt beschriebene Knöllchen stammt von Gymnadenia conopsea.

Im Herbste gehen nun keine wesentlichen Veränderungen mehr vor.

IV. Die mit der im folgenden Frühjahr fortgesetzten Vegetation eintretenden Veränderungen beschränken sich grösstentheils, so weit sie uns hier angehen, auf die Weiterbildung der in der Anlage bereits vorhandenen Theile, die bis gegen Ende Mai oder Anfangs Juni ihre vollkommene Ausbildung erlangen.

Die Pflanze II. entwickelt alle Theile ihrer Knospe: über die Oberränder der Scheidenblätter treten die Laubblätter hervor und zwischen diesen der Blüthenstengel; falls ein solcher nicht vorhanden ist, bleibt die Achse der Pflanze sehr kurz.

Die zur Pflanze II. gehörige Knolle wird indessen allmählich ausgesogen und erscheint jetzt als verschrumpfend.

Die Knospe der Pflanze III. tritt aus der Achsel ihres Mutterblattes, das bald vertrocknet, durch eine Spalte hervor und rückt, weil sich bei Platanthera unter derselben die Knolle, welche gleichfalls ihre Hülle durchbrochen hat, gewöhnlich stielartig verlängert, ein wenig von der Achse der Pflanze II. hinweg. Das erste und zweite Knospenblatt wird durch jene Verlängerung auseinandergedehnt, und sie stellen oft eine ziemlich lange Höhlung oder verdeckte Rinne, deren untere oder hintere Wand durch die Knolle gebildet wird, dar, in deren Grunde dann die übrigen Theile der Knospe stehen. Die Knolle der Pflanze III. verdickt sich walzenförmig, ihre Spitze aber wächst, immer dünner werdend, fort, oft bis zur Länge von 2 Zollen. So tritt sie allmählich ganz in den Zustand, der oben (II.) als der der frischen Knolle beschrieben worden ist.

(Fortsetzung folgt.)

Die Milchsäure-Gährung.

Von G. Marpmann in Grossneuhausen.

Die Erscheinungen der milchsauren Gährung sind so verschiedenartige, dass es bislang schwer wurde, die sich häufig widersprechenden Angaben über diese Vorgänge zu erklären. Es ist bekannt, dass frische Milch zu Zeiten sehr schnell gerinnt und zu anderen Zeiten mehrere Tage aufbewahrt werden kann, ohne zu coaguliren. Meistens kommt die schnelle Säuerung im Sommer, namentlich bei Gewitterluft, vor, sie findet jedoch, wenn auch sel-

tener, im Winter, bei kalter Witterung, statt. Nachdem schon seit der Begründung der vitalen Gährungstheorie für diese saure Gährung ein Organismus — Microbe (Pasteur) — aufgestellt war, suchte man alle bekannten Thatsachen dem später Bacillus lactis benannten Gährungserreger anzupassen. Man setzte voraus, dass der Pilz überall an die Gegenwart von Milch gebunden sei, dass die Milch also ohne diese Bacillen gar nicht gedacht werden könnte. Der Pilz sollte nun einmal überall gegenwärtig sein, er sollte in der Milch der nordischen Rennthiere sowohl, wie in der verschiedenen Milch der gemässigten Zonen und endlich vielleicht in den tropischen Gegenden vorkommt. Also überall wo Milchwirthschaft getrieben und wo Käse bereitet wird. Man dachte sich den Pilz einmal im Euter der Thiere existirend, ein ander Mal aus der Luft in die Milch gelangend. Die Luft der Viehställe oder die Luft der Milchkeller sollte mit den Bacillen geschwängert sein. Oder man suchte den Pilz im Wasser, in einer Unreinlichkeit der Milchgefässe oder endlich an den Zitzen der Thiere haftend. Aus den Versuchen, welche von sehr vielen Forschern mit dem Ferment angestellt wurden, ergab sich, dass die Pilze durch Kochen vernichtet, ein ander Mal, dass sie nicht vernichtet wurden; dass sie bei Abschluss der Luft keine Gährung verursachten, in anderen Versuchen, dass die Gährung bei Abschluss der Luft ebenso schnell verlief als bei Luftzutritt; endlich dass die saure Milch gesund sei und das Gegentheil, dass sie giftig wirkte. Die letztere Ansicht war namentlich bei den Alten vertreten, welche Lac coagulatum zu den thierischen Giften zählten. Mit der Praxis ging es ungefähr gerade so, denn es fehlt nicht an den verschiedensten Vorschriften zur Darstellung von Milchsäure; und es fehlt ebenso wenig an Beobachtungen über das Vorkommen des Milchsäure-Bacillus. Beispielsweise in sauren Gurken, im Sauerkraut, in verdorbenem Wein, Bier, im Magensaft etc., überall wollte man den specifischen Bacillus lactis nachgewiesen haben. Und wenn man eigentlich voraussetzen sollte, dass bei der Darstellung der Milchsäure durch Gährung eine möglichste Reinlichkeit, ein Fernhalten aller Fäulnissstoffe angestrebt werden müsste, so setzte man in der Praxis der Zuckerlösung absichtlich solche Fäulnissstoffe zu in Form von altem Käse, der bekanntlich in allen möglichen Gährungen — fettsauren und ammoniakalischen — begriffen ist. Diese Darstellungsweise widerstrebt aber der Auffassung eines einheitlichen Milchsäureerregers. Auch über den Wärmegrad,

der der Gährung am günstigsten ist, sind die Ansichten sehr verschieden.

Von neueren Arbeiten über die Microorganismen der sauren Milch sind Hüppe's Untersuchungen bemerkenswerth, welche in den 2. Mittheilungen aus dem Reichs-Gesundheits-Amte mitgetheilt sind. Es wird daselbst ein Bacillus lactis beschrieben, welcher anscheinend eine andere Form besitzt als Pasteur's Microbe lactique. In den sauren Flüssigkeiten von eingemachtem Gemüse, Kohl, Gurken, Bohnen findet man meistens langgestreckte grosse Bacillen. In sauergewordener Milch findet man verschiedene Spaltpilze. So sind demnach die Angaben über Gestalt und Sporen dieses Pilzes eben so verschiedenartig, als die erwähnten Angaben über die Erscheinungen der milchsauren Gährung. Die Arbeit von Hüppe hat hier sehr wenig Aufklärung geschaffen, trotzdem dieselbe sehr umfangreich und anscheinend sehr eingehend angelegt ist. Neuere Beobachtungen sind mir nicht bekannt geworden. Wenn man beabsichtigt, über die Milchsäure-Gährung Versuche anzustellen, so ist es wohl die erste Bedingung, sich das Ferment dieser Gährung rein zu beschaffen. Das Ferment der Milchsäure-Bildung aus Zucker ist ein „geformtes Ferment" — ein Microorganismus. Soweit bis jetzt bekannt ist, kommt die Wirkung nur specifischen Spaltpilzen zu, und wurde von Hefezellen und höheren Pilzzellen bis jetzt nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

Wie man den Milchsäureerreger suchen und finden kann, werde ich in nachstehenden Mittheilungen zeigen. Ich habe im letzten Sommersemester die Microorganismen der Kuhmilch aus Göttingen und Umgegend untersucht, habe in den verschiedenen Milchproben eine Anzahl verschiedener Spalt- und Hefepilze gefunden, reingezüchtet, auf ihre specifischen Wirkungen sowohl chemischer als pathogener Natur geprüft und unter diesen „fünf verschiedene Species von Spaltpilzen gefunden, welche eine mehr oder weniger starke Milchsäure-Gährung — sowohl von Milch- als Rohrzucker — bewirken."

Aus diesen Untersuchungen kann ich die Erfahrungen, welche ich in Bezug auf den experimentellen Theil derartiger Versuche gewonnen habe, so wie die Resultate, welche in Bezug zu unseren Erklärungen der milchsauren Gährung weiteres Licht geben, kurz anführen. Da sich meine Arbeit speciell auf das Vorkommen von Microorganismen in frischer Kuhmilch erstreckte, so wurden auch die Milchsäurepilze aus frischer Milch gezüchtet. Es ist jedoch

natürlich, dass man nach derselben Methode alle Materien untersuchen kann, in denen man eine Bildung von Milchsäure nachgewiesen hat. Beispielsweise: Rohe und gekochte Nahrungsmittel — einige Milchsäurepilze widerstehen der Kochhitze — Schleim und Belag des Mundes und der Zähne, Magensaft, thierische Se- und Excrete, sowie eingemachte Gemüse und endlich verdorbene Speisen und Getränke. Bei vielen natürlichen Processen spielt ja die milchsaure Gährung eine beachtenswerthe Rolle, welche für den lebenden Organismus theils zum Wohl, theils zum Schaden gereicht. Die Microorganismen werden durch Plattenculturen getrennt. Eine Nährgelatine, welche allen Milchsäurepilzen einen geeigneten Entwicklungsboden bietet, habe ich in der Milchserumgelatine gefunden. Dieselbe bereite ich auf folgende Weise:

Ein Liter Milch wird mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade erwärmt. Wenn das Caseïn coagulirt ist, setzt man noch tropfenweise Säure zu, so lange noch eine Ausscheidung von Caseïn erfolgt. Dann giesst man die Flüssigkeit durch ein Tuch, und kocht dieselbe auf unter Zusatz von einer genügenden Menge kohlensaurem Baryt, um die freie Schwefelsäure zu binden. Die neutrale Flüssigkeit wird colirt, decantirt oder filtrirt, und in derselben 10 Proc. reine Gelatine gelöst. Diese Gelatine-Lösung bleibt circa einen halben Tag im Dampfbade stehen und wird dann durch einen Heisswasser-Trichter filtrirt. Wenn man die frische Gelatine-Lösung sofort nach dem Lösen filtrirt, so scheiden sich im Filtrat noch unlösliche Massen ab, so dass man gezwungen wird, nochmals zu filtriren.

Nach einem fünf- bis sechsstündigen Digeriren der Lösung im Dampfbade erhält man gleich ein Filtrat, welches sich später nicht mehr trübt. Die Gelatine wird in sterilisirte Reagensgläschen filtrirt.

Es ist eine Hauptbedingung, dass die Gläser absolut rein sind, weil ein innerer Beschlag verschiedener anorganischer Verbindungen eine spätere Trübung der Gelatinelösung veranlassen kann. Deshalb werden die Gläser zuerst mit concentrirter Schwefelsäure ausgeschwenkt, dann mit Wasser ausgewaschen, dann nochmals mit Salzsäure ausgespült und endlich mit destillirtem Wasser gut ausgewaschen. Diese Reagensgläser werden eine Stunde lang im Trockenschrank auf 150 °C. erwärmt, ebenso wird die zum Verschluss dienende Watte — entweder reine Verbandwatte, oder 0,2 Proc. Sublimatwatte — erwärmt. In die Gläschen wird dann die Nähr-

gelatine eingefüllt, so dass dieselben zu einem Drittel voll sind und beachtet, dass der innere Hals nicht beschmutzt wird, dann werden die Wattepfropfen fest eingesetzt.

Ueber die Watte wird eine Tectur von Gummi (Bettunterlage) gebunden.

Diese Gläschen werden nun durch interstitielle Erwärmung sterilisirt, sie werden circa 10 Tage nacheinander — täglich eine Stunde lang — auf 70—80° C. erwärmt. Die Erwärmung geschieht im Trockenschrank, in dem die Gläser die ganze Zeit ruhig stehen bleiben. Nach dieser Zeit stellt man die Gläser in einen geeigneten Vorrathsraum. Die Gelatine muss bei gewöhnlicher Temperatur vollständig starr und unbeweglich sein, von schwach gelblicher Farbe und vollkommener Durchsichtigkeit. Etwas opalisirende Gläschen lassen sich wohl zu Plattenculturen, aber nicht zu Impfculturen benutzen. Eine Veränderung, also eine Entwickelung von Microorganismen, eine Verflüssigung oder eine Verfärbung kommt bei gut und vollkommen sterilisirten Gläsern nicht vor. Alle Gläser, welche jedoch solche Veränderungen wahrnehmen lassen, sind zu bacteriologischen Versuchen nicht zu verwenden, denn eine gute Nährgelatine hält sich in den mit Gummi tectirten Gläschen jahrelang. Nicht tectirte Gläschen verändern sich dadurch, dass die Nährgelatine mit der Zeit austrocknet, was an einer ausgehöhlten Oberfläche des Inhalts zu erkennen ist.

Zur Anlage der Plattenculturen sind folgende Gegenstände erforderlich:

Einige Glasplatten von 10 cm Länge und circa 6 cm Breite.

Einige Glasbänke, welche aus 0,5 ccm dickem Spiegelglase in Breite von circa 0,5—0,8 cm geschnitten sind, deren Länge der Breite der Glasplatten entspricht. Diese Bänke dienen dazu, die Glasplatten übereinander schichten zu können.

Ein hölzernes Dreieck mit einer Stellschraube und 2 Holzfüssen. Diese Nivellirdreiecke sind in Göttingen bei Sartorius für 3 Mark per Stück zu kaufen. Jede weitere Schraube kostet 1,50 Mark, doch genügt eine Schraube vollkommen. Eine Spiegelglasplatte, welche auf das Dreieck gelegt wird, und eine Dosenlibelle. Eine Glasschale mit rechtwinkeligem Rande, und eine Glasglocke, welche über diese Schale passt. Bei Mangel einer solchen Schale lässt sich ein flacher Porzellanteller mit darauf passender Käseglocke benutzen. Die Dosenlibelle kann man durch ein rechtwinkeliges Holzdreieck ersetzen,

welches man durch einen Faden mit einer Bleikugel zum Loth construirt.

Von jedem Prüfungsobject werden mehrere Plattenculturen angelegt; die Zahl der letzteren richtet sich nach der Beschaffenheit des Objectes, es werden um so mehr Platten gemacht, je pilzreicher dasselbe ist — in diesem Falle 3 Stück — und bei pilzarmen Medien weniger, eine bis zwei. Durch die Culturplatten sollen alle entwickelungsfähigen Pilzkeime so weit von einander entfernt werden, dass jeder Keim für sich zu einer Colonie auswachsen kann, ohne die Nachbarcolonien zu berühren. Deshalb werden die Platten mit verschiedenen Mengen des Pilzmaterials geimpft, um so in den verschiedenen verdünnten Culturen eine zu bekommen, welche die Keime in hinreichender Verdünnung enthält. Im allgemeinen ist dieses sehr leicht bei solchen Pilzen zu erreichen, welche die Gelatine nicht verflüssigen, und ohne Eigenbewegung sind, also sich nicht von einem Ort zum anderen bewegen können. Solche Pilze bilden kleine Colonien, die auf der Gelatine aufsitzen oder selten sich etwas in dieselbe hineinziehen. Kommen auf den Platten dagegen solche Pilze zur Entwickelung, welche die Gelatine verflüssigen und welche Eigenbewegung besitzen, so wird die Reincultur erschwert. Man sieht dann zuweilen kleine microskopische Colonien in Form von weissen Pünktchen, bei 200facher Vergrösserung erkennt man auch kleine Stäbchen, welche schnell durcheinander schwirren. Lässt man nun solche Platten noch einen halben bis ganzen Tag stehen, so kann es vorkommen, dass die ganze Platte oberflächlich verflüssigt und alle einzelnen Colonien miteinander mehr oder weniger verschmolzen sind. Die Platte ist natürlich verdorben, weil die einzelnen Punkte nicht mehr aus homogenen Pilzelementen bestehen. Dieses kommt dadurch, dass die oben erwähnten Spaltpilze von ihren ersten Culturpunkten aus sehr feine Fäden durch den ganzen Nährboden spinnen, welche mit freien Augen nicht zu erkennen sind, und dass bereits die ganze Gelatine flüssig geworden ist, wenn um die ursprünglichen Colonien sich erst ein kleiner Hof von Flüssigkeit gebildet hat.

Das Ansetzen der Culturplatten geschieht auf folgende Weise: Man bringt die Glasplatten und die Glasbänke in den Trockenschrank und erwärmt eine Stunde lang auf ca. 160—180° C. Dann stellt man die Platten, eine, zwei oder drei über einander, durch gleichdicke Glasbänke von einander getrennt, auf dem Holznivellir-Dreieck

horizontal ein, hat man mehrere Dreiecke, so wird jede Platte einzeln eingestellt. Ueber die Platten setzt man eine Glasglocke, um dieselben vor Staub zu schützen. Es wird dann ein Wasserbad auf + 40° C. erwärmt und in demselben werden die sterilisirten Gelatineröhrchen so lange erwärmt, bis die Gelatine flüssig geworden. Dann nimmt man einige Glasstäbe zur Hand, erwärmt dieselben in der Gas- oder Spiritusflamme und lässt sie vor Staub geschützt erkalten. Einen solchen Glasstab taucht man einen halben Centimeter tief in die auf Pilze zu untersuchende Flüssigkeit, dreht dann den Wattepfropfen aus dem Reagenzglase mit Gelatine, bringt den Glasstab in das Glas und sucht durch Rühren die Probe in der Gelatine völlig zu vertheilen. Den zweiten Glasstab taucht man nun wieder in diese Gelatinemischung und bringt denselben in ein zweites Röhrchen mit sterilisirter Nährgelatine, welches vorläufig bei Seite gestellt wird. Das erste Röhrchen wird dann auf die oberste Glasplatte entleert und die Gelatine wird mit Hilfe des Glasstabes auf der Platte gleichmässig ausgebreitet. Nach circa 5 Minuten ist diese Gelatine hinreichend fest geworden, um die Platte in die feuchte Culturkammer zu bringen. Letztere besteht aus zwei ineinander passenden Glasschalen. Die innere wird mit einer Scheibe Filtrirpapier belegt und dann mit 0,2 procentigem Sublimatwasser ausgespült und das Wasser abgegossen, so dass nur das Papier befeuchtet ist, aber keine Flüssigkeit in der Schale zu sehen ist. Auch die äussere Schale wird mit Sublimatwasser ausgespült. Auf das Papier legt man zwei Glasbänke und darauf die Culturplatte Nr. 1.

Dann taucht man wieder in Nr. 2 einen frischen sterilisirten Glasstab und setzt denselben in das dritte Röhrchen. Das zweite Röhrchen wird auf die zweite Glasplatte entleert und nachdem die Gelatine fest geworden, wird auch diese Platte in die feuchte Glocke gebracht, durch zwei Glasbänke von der ersten Platte getrennt. Endlich wird die Probe Nr. 3 ebenso behandelt und auch in die Glasglocke gebracht; über die oberste Culturplatte wird eine reine sterilisirte Glasplatte gelegt, auch durch Glasbänke von der Gelatineschicht getrennt und dann wird die Verschlussglocke übergesetzt und die feuchte Kammer ruhig bei Seite gestellt, bis man durch die Glasglocke die ersten Culturpünktchen sehen kann.

Die Glasplatte 1 enthält die concentrirte Probe, und demnach die meisten Entwickelungspunkte, Nr. 2 enthält weniger und die letzte Platte enthält die wenigsten. Bei pilzarmen Objecten bin ich

mit zwei Culturplatten immer ausgekommen. Wenn man die Glasplatten noch mit einem feuchten Papierdach bedeckt, so entzieht man sich den Anblick durch die Glasschicht, weshalb dann bei jedesmaliger Besichtigung die Glocke geöffnet werden muss. Für die Reinhaltung der Culturen scheint mir diese Papierschicht hinderlich und für die Entwickelung der Culturen ohne Bedeutung zu sein.

Die entwickelungsfähigen Pilzkeime bilden nach einigen Tagen die specifischen Culturpunkte, welche sich makroskopisch durch Form und Farbe oft specifisch unterscheiden lassen. Jedoch kommen nicht alle Keime in so kurzer Zeit zur Entwickelung, auch nicht alle Keime wachsen auf jeder Nährgelatine.

Viele Pilze wachsen so langsam, dass man ihre ersten Kulturpunkte erst nach Verlauf von 10 und mehr Tagen erkennen kann. Es ist daher nothwendig, die Platten vor der Ueberwucherung durch einzelne Colonien zu schützen. Man bringt deshalb eine Platte in eine besondere Kammer und vernichtet jeden Morgen die Elemente, welche man bereits auf den anderen Platten gefunden und erkannt hat. Für oberflächlich wachsende Colonien genügt es, einen dicken glühenden Platindraht in jeden Culturpunkt einzuführen und dann wieder auszuglühen. Für solche Pilze, welche die Gelatine verflüssigen, benutze ich eine andere Methode.

Von einer Sublimatlösung, aus 50 Theilen Wasser, 50 Theilen Spiritus und 2 Theilen Sublimat bestehend, wird mit einem feinen Glasstabe ein kleiner Tropfen auf jeden Culturpunkt gebracht. Dadurch werden die Pilze getödtet und wird die Verflüssigung der ganzen Gelatineschicht verhindert.

Auf diese Weise gelingt es, die Culturplatte längere Zeit beobachten zu können und die Entwickelung solcher Pilze abzuwarten, welche sich vor allen anderen durch ein sehr langsames Wachsthum auszeichnen. Ich habe so verschiedene neue Species von Spalt- und Sprosspilzen gefunden.

Die anfangs unter die Nährgelatine vertheilten entwickelungsfähigen Keime sind selten so vertheilt, dass ein jeder Keim vereinzelt und auf der Platte für sich ganz allein an einen bestimmten Punkt fixirt ist. Von jedem Keim geht wohl eine Reincultur des specifischen Keimes aus, aber jeder Culturheerd besteht aus dem angeführten Grunde nicht aus einer Reincultur, sondern aus den zusammen oder in nächster Nachbarschaft lagernden Keimen hervorgegangenen Pilzzellen. Nur in einzelnen Fällen, wo überhaupt wenig

Pilzspecies zur Entwickelung kommen, wird man sofort eine Reincultur erhalten.

Man untersucht die Colonien direct unter dem Mikroskop bei circa 200facher Vergrösserung, fertigt dann von denjenigen Pilzen, die man weiter reinzüchten will, einige Deckglaspräparate, welche mit Fuchsin oder Violett gefärbt werden. Diese kann man mit stärkeren Vergrösserungen genau untersuchen. In den meisten Fällen sieht man an dem Aeusseren der Colonien, welche Pilzcolonien zusammengehören. Jeder abweichend gefärbte oder auf besondere Weise wachsende Punkt wird dann wieder untersucht. Bei 200facher Vergrösserung unterscheiden sich manche Culturen durch den Rand des Tropfens, welcher entweder glatt, gezackt oder ausgefressen ist.

Man ist also bald orientirt über die verschiedenen Pilzformen, von denen man sich dann bestimmte zur Reincultur auswählt. Diese geschieht nach folgendem Verfahren:

Bei circa 100facher Vergrösserung wird aus einem kleinen und isolirt liegenden Culturtropfen mit Hülfe eines frisch geglühten Platindrahts eine kleine Probe entnommen dadurch, dass man den Draht einmal in den Tropfen einsticht. Diese Probe wird in 2 ccm sterilisirtem Wasser vertheilt. Solches Wasser wird durch Wärme sterilisirt, indem man kleine Reagensgläschen mit Wattenverschluss, welche circa 5 ccm dest. Wasser enthalten, eine Stunde lang im Papin'schen Dampftopf (bei + 105 ° C. circa) kochen lässt.

Von der Verdünnung mit sterilisirtem Wasser wird, wie oben beschrieben, eine neue Culturplatte angelegt. Hier kommen nun die Pilze fast rein zur Entwickelung, die meisten Culturpunkte bestehen aus einer Species, und im Ganzen findet man auch nur wenige verschiedene Colonien. In den ersten Tagen findet man in den meisten Fällen nur eine einzige Pilzform, selten sind zwei Pilze mit gleicher Wachsthumsintensität zusammen, sondern der eine wächst schnell und bildet die ersten Punkte, die anderen wachsen langsamer und kommen später zur Beobachtung.

Es gelingt daher leicht, aus diesen ersten kleinsten Culturpunkten die gewünschten Reinculturen zu gewinnen. Solche Reinculturen werden in Reagensgläsern auf die Weise angelegt, dass man die in diesen Gläsern befindliche Gelatine mit der Pilzcolonie impft.

Es ist am sichersten, nur solche Gläser mit Nährgelatine zum Impfen zu nehmen, die nach dem Sterilisiren wenigstens 14 Tage gestanden haben und wo die Gelatine klar und unverändert

geblieben ist. Ein Platindraht von circa 5 cm Länge, dessen eines Ende in einen 15 cm langen Glasstab eingeschmolzen ist, wird ausgeglüht und nach dem Erkalten in einen reinen Culturtropfen aus der zweiten Platte eingestochen. Bei circa 100facher Vergrösserung wird diese Probenahme controlirt. Nun nimmt man das Reagenzglas mit der Oeffnung nach unten in die linke Hand, fasst den Glasstab mit der rechten Hand zwischen den zweiten und dritten Finger, dreht dann mit Daumen und Zeigefinger der rechten Hand den Wattepfropfen aus dem Glase und sticht den Platindraht schnell einmal einen bis zwei Centimeter tief in die Gelatine ein, worauf der Wattepfropfen schnell wieder eingesetzt und festgedreht wird. Wenn man nun das Gläschen sofort wieder aufrecht hinstellt, so können sich Fasern von der Watte sowie zufällig auf dieselbe gefallene Pilzkeime loslösen und auf die Gelatine fallen, wodurch die Cultur verdorben wird. Es ist daher zweckmässig, das geimpfte Reagenzglas eine halbe Stunde liegen zu lassen und dann erst in das Gestell einzusetzen. Ein Gummiverschluss braucht auf die geimpften Gläser nicht gemacht zu werden. In einiger Zeit entwickelt sich die Cultur in der dem Pilze eigenthümlichen Form. Man überzeugt sich von der gelungenen Reincultur durch die mikroskopische Untersuchung der gefärbten Präparate und durch eine Control-Plattencultur. Letztere wird auf dieselbe Weise angelegt, wie die zur Reincultur benutzte Platte. Wenn die Reinzucht gelungen ist, so darf auf dieser Culturplatte kein fremder Pilz zur Entwickelung kommen. Dadurch, dass man vier bis fünf Reagenzgläschen mit der Pilzspecies impft, erreicht man wenigstens in einem Glase eine vollkommene Reincultur. Sollte diese trotzdem nicht gelungen sein oder wird die Reincultur durch irgend einen Zufall verdorben, so wird die Impfung von den Controlplatten so lange wiederholt, bis endlich eine absolute Reincultur erhalten ist.

Es handelt sich nun darum, die cultivirten Pilze auf ihre chemische Action zu prüfen, in diesem Falle also auf ihr Vermögen, eine milchsaure Gährung des Zuckers zu bewirken. Ich wandte zu dem Zweck folgende Methode an:

5 g gepulverten Lackmus wurden mit 100 ccm Wasser ausgekocht und filtrirt. Von dieser Lösung wurden ein ccm mit 10 ccm frischer abgerahmter Kuhmilch in einem dreifach so grossen Reagensglase gemischt und das Glas durch Platte und Pergamentpapier-Tectur verschlossen.

20 bis 30 solche Gläser wurden in den Trockenschrank gesetzt und täglich eine Stunde lang auf + 70° C. erwärmt. Diese Erwärmung wurde 10 Tage lang fortgesetzt. Es wurde auch versucht, die Milch im Dampfkessel zu sterilisiren, aber hier zersetzte sich der Lackmusfarbstoff schon nach kurzer Zeit unter Bräunung der Flüssigkeit.

Die gut sterilisirte Milch sieht blau aus, hat auf der Oberfläche nur eine dünne Fettschicht und hält sich in den verschlossenen Gläsern unzersetzt.

Wird die Milch nicht abgerahmt, so setzt sich auf der Oberfläche eine dicke Rahmschicht ab, welche der Impfung hinderlich ist.

Statt Milch kann man auch verschiedene Nährlösungen benutzen, welche aus Salzen und Milch oder Rohrzucker bestehen. Doch habe ich zu diesen Versuchen die Milch bevorzugt, weil die mit eintretender Gährung vor sich gehende Abscheidung des Caseïns als charakteristisches Merkmal für die Species der Pilze zu verwerthen ist. Es sind bestimmte Unterschiede in der Art der Caseïn-Abscheidung zu bemerken.

Diese sterilisirten Milchproben werden mit den gezüchteten Spalt- respective auch mit Sprosspilzen geimpft. Man nimmt ein Stückchen feinen Platindraht, von 1—1½ cm Länge, klemmt denselben in eine Spiespincette und glüht die Spitze der letzteren mit dem Draht aus. Nun streicht man die Spitze des Drahtes durch die Reincultur, wobei das Reagensglas wieder umgekehrt gehalten und dann wieder vorsichtig verschlossen wird. Den Wattepfropfen legt man bei allen Manipulationen niemals aus der Hand, sondern hält ihn immer zwischen Daumen und Zeigefinger, oder wenn man mit diesen den Impfdraht halten will, mit dem zweiten und dritten Finger der rechten Hand so fest, dass seine Spitze d. h. der Theil, welcher in das Glas kommt, nach Unten gekehrt ist.

Der Platindraht wird dann vorsichtig in das Glas mit der Milchprobe gebracht. Man lässt das Reagensglas am besten im Gestell stehen, nimmt mit der Linken den Wattepfropfen ab, welchen man dicht über die Oeffnung hält, bringt dann den Draht schnell in die Oeffnung und lässt die Pincette los, so dass der Draht in die Flüssigkeit fällt. Bei einiger Uebung gelingt diese Impfung sehr leicht. Es werden mit denselben Pilzen mehrere Gläser geimpft, denn je mehr übereinstimmende Resultate man erzielt, desto exacter ist der Beweis.

Diese Gläser lässt man bei gewöhnlicher Zimmerwärme oder bei höherer Temperatur im Thermostaten stehen. Je nach der Art des geimpften Pilzes zeigen sich dann die Veränderungen der blauen Milch.

Jedes Glas enthält mit einer angeklebten Signatur die Bezeichnung des cultivirten Pilzes und die Zeit der Impfung.

Es zeigen sich folgende Veränderungen:

1) Die Milch bleibt unverändert.

Ursachen: a. Verunglückte Impfung.

b. Der geimpfte Pilz wächst nicht in der Milch, oder nicht bei der Temperatur.

c. Der Pilz wächst in der Milch, bildet aber keine sauren und keine stark alkalischen Zersetzungsprodukte, durch welche die Lackmusfarbe verändert wird.

2) Die Milch wird roth.

Ursachen: Saure Gährungen.

3) Die Milch wird dunkler blau.

Ursachen: Stark alkalische Gährungen.

In den roth gefärbten Proben scheidet sich dann sehr bald das Caseïn ab. Ich fand bei meinen Untersuchungen, dass sich einige Unterschiede bei der Gerinnung zeigen.

1) gerinnt die Milch gleichmässig und bildet eine homogene dicke Masse, ohne Absatz.

2) setzt sich aus dieser Masse das Caseïn in einem zähen, festen Bodensatz ab.

3) gerinnt die Milch flockig.

4) gerinnt die Milch krümelig.

Dann zeigen die verschiedenen Proben einen specifischen Geruch, bei einigen angenehm, bei andern foetid.

Endlich beobachtet man eine weitere Zersetzung des Farbstoffs. Ich habe Säurungspilze gefunden, welche die Milch erst roth färbten, und welche dann den Farbstoff zersetzen, so dass eine hellgelbe Färbung entstand. Andere Pilze färbten die blaue Milch gleich braun, und bei einigen hielt sich diese braune Farbe, bei anderen wurde sie zerstört, so dass die Milch wieder ganz weiss wurde. Diese Zersetzungen werden theils durch Oxydations-, theils durch Reductionsprocesse bedingt, welche die Gährungen begleiten, oder auch Ursache der Gährungserscheinungen sind.

Um nun den Nachweis zu liefern, welche Organismen eine Milchsäuregährung bewirken, hat man die rothgefärbten Milchproben auf die darin befindlichen freien Säuren zu untersuchen.

Flüchtige Säuren findet man durch directe Destillation und Prüfung des gutgekühlten Destillats. Zum Nachweis der Milchsäure extrahirt man die saure Milch mit Aether, welcher neben der Milchsäure noch Pepton und Spuren N-haltiger Verbindungen auflöst. Da sich der Aether aus der Milch das erste Mal schlecht abscheidet, so wird durch Zusatz von Alkohol die erste Trennung bewirkt, und dann mit reinem Aether weiter extrahirt. Die ätherische Lösung wird zur Trockne verdunstet, und der Rückstand, welcher bei Anwesenheit von Milchsäure stark sauer reagirt, in einigen Cubikcentimeter Wasser aufgelöst und mit circa 0,5 g Zinkoxyd gekocht und filtrirt. Ein Tropfen des heissen Filtrats auf einem Uhrgläschen oder einem Objectträger aufgefangen, giebt unter dem Mikroskop die charakteristischen Krystalle des milchsauren Zinks.

Hat man auf diese Weise die Milchsäure nachgewiesen, und weder flüchtige noch andere Säuren gefunden, so kann man die Menge der freien Säure direct durch Titration der gegohrenen und einmal aufgekochten Milch bestimmen. Ich titrirte mit $^1/_2$ Normal Kali und Lackmus-Indicator.

Um dagegen den ganzen Effect eines Milchsäure-Gährungs-Pilzes zu bestimmen, muss man die freie Säure abstumpfen, weil die Anwesenheit von circa einem Procent freier Milchsäure die Weitergährung — also die Weiterentwickelung der Pilze — hindert. Man setzt zu diesen Proben eine hinreichende Menge frisch geglühten kohlensauren Kalkes. Solche Versuche stellt man mit 100 bis 1000 ccm Milch an, welcher gleich die Menge Kalk zugesetzt wird. Diese Proben werden in Kölbchen angestellt, die Oeffnung wird mit sterilisirter Watte verschlossen und dann werden die Kölbchen — wie oben beschrieben — zehn Tage sterilisirt.

In diesen Proben bestimmt man die Milchsäure auf die Weise, dass der milchsaure Kalk durch Schwefelsäure zersetzt, dann die freie Milchsäure mit Aether extrahirt und in dem abgedampften Rückstande mit Alkali titrirt wird.

Ich habe versucht die gegohrene Milch zu filtriren und mit heissem Wasser auszuwaschen, mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure, da bekommt man die freie Milchsäure oder den milchsauren Kalk im Filtrat, aber nebenbei noch Milchzucker und Salze, so dass doch die

Extraction mit Aether nicht umgangen werden konnte, die directe Extraction der sauren Milch mit Aether ist daher vorzuziehen. Nach dieser Methode ist es nicht schwer, die verschiedenen Pilze auf ihre chemischen Actionen zu prüfen, und die Zersetzungsprodukte zu untersuchen.

Es ist mir gelungen, in der frischen Milch aus Göttingen und Umgegend 5 anscheinend neue Spaltpilze nachzuweisen, welche eine milchsaure Gährung in Milch und in Nährlösungen mit Zucker bewirken.

Diese 5 Spaltpilze unterscheiden sich mikroskopisch durch ihre Form, makroskopisch durch ihre Reinculturen und physiologisch durch die Art der Milchsäuregährung, dann werden einige durch Aufkochen getödtet, andere nicht. Aus diesen Untersuchungen, über die ich baldigst weiter berichten werde, ergiebt sich, dass es verschiedene Milchsäure-Fermente giebt, welche als geformte Fermente unter den Spaltpilzen angetroffen werden, dass es also nicht ein einheitlicher Pilz ist, welcher über die Erde verbreitet, so zu sagen, an die Gegenwart der Milch gebunden ist. Die saure Gährung der Milch wird wohl in der Regel durch das Zusammenwirken verschiedener Gährungsorganismen hervorgerufen, welche vereint eventuell schneller und kräftiger wirken, als eine einzelne Species. Durch dieses Zusammenwirken kommen dann tiefer eingreifende Zersetzungen zustande, welche durch eine einzelne Pilzspecies nicht bewirkt worden.

Die Existenz verschiedener Milchsäure-Organismen wird uns aber die Erklärung der im Anfang dieser Besprechung erwähnten abnormen Erscheinungen, welche bei den Milchsäure-Gährungen beobachtet sind, erleichtern.

Kleine Beiträge zur Geschichte der Pharmacie.

Von A. Conrady, d. Z. in Miltenberg.

I. Unguentum marciaton unter diesem Namen in dem von Flückiger 1877 herausgegebenen Nördlinger Register aufgeführt und sich als ungantum marciatori in dem Inventar de 1439 einer Apotheke zu Dijon findend (vergl. Flückiger Documente, p. 10) scheint bis jetzt räthselhaft geblieben zu sein. Bei der Bearbeitung eines

sehr interessanten Synonymen-Registers des 15. Jahrhunderts bekam ich nun zufällig 2 Werke in die Hand, die meines Wissens als Quellen bis jetzt nicht genannt wurden. Es sind dies Pharmacia et Chymia medico physica. Jacobi le mort. Lugd. Batav. 1684, sowie Woytii Gazophyllaceum medicophysicum. Leipzig 1761.

In le morts Werk finde ich unter dem Titel unguentum martiatum nachstehende Vorschrift:

R. Herb. Absinthii; Abrotani; Basilici;
Calaminthae; Centaurii minoris;
Chamädrios; Costi hortensis;
Ilecebrae; Majorane; Mente aquatice
Paralysis; Sabine; Salvie; Sambuci aa ℥I
Lauri fol; Rute; Rorismarini aa ℥III
Sem. cumini; Fönugräci; Urtice majoris aa ʒβ.
Adipis ursini Medulle cervine
Styrac. liquide aa ℥III
Butyri ℔. I
Ol. Nuciste expressi ℥I
Cere citrine tb I
Vini generosi q. s.

Macerentur peroctidium tepido B.M dein leviter coquantur ad humoris absumptionem ut. f. s. a. ungt.

Vires: Efficax est unguentum in quibuscunque morbis externis e frigore et obstructione oriundis. Vermes necat. Ventriculum roborat.

Woyt schreibt in seinem Gazophyll. 1761. Marciaton, *Μαϱκίατον* ist der Nahme einer Salbe vor die Gliederschmerzen, beim Aeginet. l. 7. c. 18. — Abgesehen von der Diplomatikern so bekannten ähnlichen Schreibweise von c u. t dürften diese Zeilen zur Aufklärung genügen, da Woyt es aus dem Griechischen ableitet.

II. Pulvis ad vulnera, gleichfalls im Nördlinger Register enthalten und ohne Erklärung geblieben. Woyt giebt hierzu folgende 2 Vorschriften, die wohl auch mit dem P. a. v. des N. Registers nahezu identisch sein dürften:

Pulvis vulnerarius, Wundpulver, das Blut zu stillen.

I. Rp. Farin. vol. ℥II
Bol. armen

Colofon.
Gypsi aa ℥β
Alum. ust.
Sang. dracon.
Vitriol. alb. aa ʒII
Calcis viv. ʒI
Pilor. Lepor. ʒβ f. pulv.

II. Rp. Mastich.
Myrrh.
Thuris aa ℥β
Aloes hepat ℥II
Corall. rubr. praep. ʒII f. pulv.

III. Marcasita. Das Vorkommen des Namens Marcasita für verchiedene Metallerze dürfte bereits allgemeiner bekannt geworden sein, wenigstens führt Schmidt in seinem ausführlichen Lehrbuche der ph. Chemie diese Bezeichnung bei Bismuth auf. Flückiger erklärt sowohl in dem Nördlinger Register, als auch in der Esslinger Taxe des 16. Jahrhunderts (Documente) Marcasita; Marchasita auri et argenti, vermuthlich durch die Epitheta verführt, für Bleiglätte. Dem möchte ich gegenüberstellen, dass im Nördlinger Register ebenfalls litargyrum auri et argenti sich findet und wohl kaum der Verfasser an ein Synonymenverzeichniss dachte, sondern nur eine series medicaminum geben wollte. Die beiden bereits oben angeführten Werke le morts und Woyt's dürften unzweifelhaft erweisen, dass es sich gerade hier um Wismuth, resp. um basische Wismuthverbindungen handelt, (vergl. Schmidt, Chemie I. 320) die damals fast ausschliesslich cosmetischen Zwecken dienten. Das folgen von Bezoleti in der Esslinger Taxe, legt also an und für sich diese Ansicht nahe.

Le mort. Chymia p. 248 schreibt:
Rec. Marcasit. argent. ℥IIII
Aque fortis ℥VI. f. magisterium.
Marcasitae argenteae.

Dissolvatur marcasita leni cinerum calore, solutionem magnae quantitati depuratae aquae putealis infunde, sic lactescet et sensim ac sensim pulvis deciduus apparebit ad fundum instar Nivis albus et levis, a salium ulteriori consortio diligenter aqua pura cluendus,

postea inter duas papyros in umbra exsiccandus ad usus cosmeticos. Notae:

1) Aqua putealis ob salis muriatici levioris mixturam praecipitationem facilitat, depuratur autem per coctionem seu subsidentiam, ne faecibus suis albedinem pulveris commaculet.

2) Pulvis hic est levissimus quoniam pedet enim nullo sale pellente descendit, quae levitat et albedo in cosmetico valde commendantur, ut omnes asperitates cutis tollat, loculosque tegat et repleat.

3) Post subsidentiam prioris pulveris alter in majori copia albus praecipitari potest cum muria salis communis ut in mercurio albo praecipitato proceditur. Vires: Vomitum movet sed rari usus interni est, externe facili et cuti dealbandae inservit cum axungiis vel mucilaginibus, quae multo praestantiores sunt. —

Woyt unterscheidet hauptsächlich Marcasita aurea Goldkiess, Marcasita argentea Silbermarcasit, beide identificirt er und kommt auf Kupfermarcasit oder Pyrites. „Die bekannteste unter allen," schreibt er weiter, „ist die Zinnmarcasit oder Wismuth" genannt. .... Hiervon werden Magister. und Flores Marcasitae zum Schminken bereitet. Wir sehen also, dass diese Marcasitae fast alle identisch sind und unzweifelhaft nur für Wismuth, sicher aber nicht für Bleiglätte zu halten sind. —

Später habe ich vielleicht noch Gelegenheit, an der Hand meines neuesten unedirten Synonymenverzeichnisses (Simplicium), das der Zeit des Nördlinger Registers angehören dürfte, manche Angaben aus Flückigers verdienstvollen Arbeiten zu commentiren oder zu bestätigen.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Nachweis von Verfälschungen im Extractum Belladonnae. — Otto Schweissinger hat die Thatsache, dass Extractum Belladonnae keinen die Fehling'sche Lösung reducirenden Zucker, überhaupt keine oder doch nur höchst geringe Mengen reducirender Substanzen enthält, dazu benutzt, um Verfälschungen des Belladonnaextracts nachzuweisen. Behufs Ausführung der Prüfung wird 1 ccm Fehling'scher Lösung mit 4 ccm Wasser verdünnt, im Wasserbade auf 60—70° erhitzt und hierauf etwa 5 cg Extract (5 Tropfen einer Lösung von 1 g Extract in 4 g Wasser) hinzugefügt. Die anfangs blaue Farbe geht in eine hellgrüne oder hellbraungrüne über und bei echtem Extract bleibt diese Farbe nach Stunden, ja selbst nach Tagen unverändert; ist dagegen das Extract verfälscht, so bildet sich je nach dem Grade und der Art der Verfälschung eine röthliche Trübung und nach einiger Zeit eine starke Abschei-

dung von rothem Kupferoxydul. Als zur Verfälschung dienende Extracte gelten hauptsächlich Extr. Graminis, Extr. Taraxaci und Extr. Dulcamarae, sowie Dextrin. Die beiden ersteren Extracte lassen sich mit Leichtigkeit nach der angegebenen Methode finden; hat man Verdacht auf Dextrin, so muss die Probe auf etwa 100° erhitzt werden, Extr. Dulcamarae aber, welches weder in der Kälte noch beim Erhitzen die Fehling'sche Lösung reducirt, erkennt man sicher nach dem Invertiren. Man kocht eine schwache Lösung des Extracts (1—2 g auf 100 g Wasser) unter Zusatz von etwa 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure 20 Minuten lang; echtes Belladonnaextract reducirt nicht, Dulcamaraextract dagegen sofort. — Verf. ist noch damit beschäftigt, zu prüfen, inwieweit es möglich ist, durch diese Methode auch quantitative Verfälschungen nachzuweisen und auf welche andere narkotische Extracte die Methode anwendbar ist; für Digitalisextract z. B. ist sie nicht zu brauchen, da die wirksamen Stoffe der Digitalis grösstentheils glycosidischer Natur sind. (*Pharm. Zeit.* **31**, *103.*)

Ueber Carageen. — Nach einer Mittheilung von A. Schack wird Carageen in derselben Weise gebleicht, wie die Schwämme, und zwar wird das Moos zunächst in kaltem Wasser gewaschen, dann ausgedrückt, in eine Lösung von übermangansaurem Kalium (1 Esslöffel voll auf 1 Eimer Wasser) gebracht, wieder mit kaltem Wasser gewaschen, dann in unterschwefligsaure Natronlösung (3 Esslöffel auf 1 Eimer voll Wasser) getaucht und schliesslich nochmals mit kaltem Wasser ausgewaschen. — Wird das Moos mit concentrirten Lösungen gebleicht oder nicht gehörig ausgewaschen, so nimmt es nach kurzer Zeit eine dunkle Farbe an und schmeckt mehr oder weniger sauer, wie Schack an einer von einem Drogenhause bezogenen Parthie Carageen, die anfänglich allen Anforderungen an eine gute Waare zu entsprechen schien, zu beobachten Gelegenheit hatte. (*Pharm. Zeit.* **31**, *87.*)

Hopeïn. — Unter dem Namen Hopeïn wurde in jüngster Zeit von der Concentrated Produce Co. Limited in London zu hohem Preise ein Präparat empfohlen, das einen werthvollen Ersatz des Morphins bilden und ein aus amerikanischem wildem Hopfen dargestelltes Alkaloïd sein sollte. Die verblümte Reclame, mit der dieses neue Präparat in die Welt gesetzt wurde, wurde unterstützt durch mehrere wissenschaftlich gehaltene Berichte eines Dr. Williamson über Darstellung und Eigenschaften des Hopeïns; darnach soll das Hopeïn grosse Aehnlichkeit mit Morphin zeigen in seinen bekannten charakteristischen Reactionen, aber — abgesehen von der Elementaranalyse, welche für Hopeïn eine ganz andere Formel gebe, als sie dem Morphin zukommen — im sonstigen chemischen Verhalten verschieden sein vom Morphin, sich insbesondere auch durch seine Wirkung auf den Organismus unterscheiden. — In Paris wurde das Hopeïn zuerst mit ungläubigen Augen betrachtet, dann sahen sich J. Müller und A. Ladenburg dasselbe genauer an und beide erklären jetzt das Hopeïn als völlig identisch mit Morphin. „Alles unwahr, Alles Schwindel!" schliesst J. Müller seine Mittheilung, die die Concentrated Produce Co. Limited wiederum mit einer Entgegnung zu entkräften sucht. Letztere ist aber ziemlich nichtssagend und kann um so weniger Vertrauen erwecken, als die Fabrikanten behaupten, dass das von Gehe in Dresden und Merck in Darmstadt direct aus England bezogene und zur Untersuchung benutzte Hopeïn wahrscheinlich gar nicht ihr Präparat, das echte Hopeïn, gewesen sei.

Ueber das Verhalten von Jodkalium zu lufthaltigem destillirtem Wasser und über die Prüfung von Jodkalium. — Bei dem Auflösen von Jodkalium in destillirtem Wasser erhält man häufig eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche sich auf Zusatz von frisch bereiteter neutraler Stärkelösung sogleich violett färbt. Der Grund von dieser eigenthümlichen Erscheinung liegt nach den von A. Mühe angestellten Versuchen in einem Gehalt des verwendeten Wassers an Luft resp. Kohlensäure, von welch letzterer

die geringste Menge im Wasser genügt, um Jodide und Bromide zu zersetzen. Es ist dieses Verhalten von Bedeutung bei der Prüfung des Jodkaliums auf Verunreinigung mit kohlensaurem Kalium, mit Jodsäure und mit Salpetersäure, wie aus Nachstehendem näher ersichtlich ist. 1) Die Prüfung des Jodkaliums auf einen Gehalt an Pottasche geschieht nach der Ph. G. II, indem man auf feuchtes rothes Lackmuspapier Bruchstücke von Krystallen des Präparates streut und dieselben alsbald wieder entfernt; blaue Punkte auf den Stellen des Papieres, an welchen die Krystallrudimente gelegen haben, zeigen einen Gehalt an Pottasche an. Wendet man nach der Vorschrift nur feuchtes, nicht nasses Reagenspapier an, so wird man stets, auch bei Benutzung nicht ausgekochten Wassers, befriedigende Resultate erhalten, da so nur grobe Verunreinigungen mit Pottasche ermittelt werden können; bespritzt man indess die Krystallrudimente auf dem Reagenspapier mit luft- resp. kohlensäurehaltigem Wasser, so wird man immer, je nach dem Kohlensäuregehalt des Wassers, eine mehr oder minder alkalische Reaction erhalten, auch wenn eine Verunreinigung des Salzes mit Pottasche nicht vorliegt. 2) Die Prüfung des Jodkaliums auf einen Gehalt an Jodsäure geschieht in der Weise, dass man eine 5procentige wässerige Lösung des Salzes mit etwas Stärkelösung und einigen Tropfen verdünnter Stärkelösung versetzt. Es existiren bezüglich des Jodsäuregehalts des Jodkaliums nur deshalb so viele Controversen, weil bei der Prüfung entweder eine stickoxydhaltige Schwefelsäure oder sauer reagirende Stärkelösung oder, was am häufigsten der Fall sein wird, lufthaltiges Wasser benutzt wird, welche alle drei für sich schon geeignet sind, Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden. Zur Vermeidung solcher Resultate ist unbedingt erforderlich, eine vollkommen reine Schwefelsäure, sorgfältig ausgekochtes Wasser und vollständig neutrale Stärkelösung anzuwenden. 3) Die Prüfung des Jodkaliums auf einen Gehalt an Salpetersäure wird ausgeführt, indem man zu einem Gemisch von Salzsäure mit Zink, welches reichlich Wasserstoff entwickelt, eine 5procentige, mit Stärkelösung versetzte Jodkaliumlösung fügt, eine Blaufärbung zeigt einen Gehalt von Nitrat an. Die Controversen, welche bezüglich des Nitratgehaltes des Jodkaliums bestehen, haben zum Theil ihren Grund in dem benutzten Wasser und der Stärkelösung aus den sub 2 angeführten Gründen. Andere Fehlerquellen können daraus entstehen, dass die Salzsäure Spuren freien Chlors enthält, welches sofort Jod abscheiden wird, andererseits daraus, dass zu viel Zink und zu viel Salzsäure zur Entwickelung von Wasserstoff angewendet wird. Im letzteren Falle wirkt einestheils eine grössere Menge Salzsäure zerlegend auf das Jodkalium ein und scheidet daraus Jod ab, anderentheils kann sich die Temperatur der Flüssigkeit so steigern, dass momentan gebildete Jodstärke entfärbt wird und sich somit der Beobachtung entzieht. Am zweckmässigsten wendet man 1 g Zink und 7 bis 8 g verdünnte Salzsäure — gleiche Theile Säure und ausgekochten Wassers — zur Entwickelung von Wasserstoff an.

Als Resultat der vorliegenden Ausführungen ergiebt sich, dass man Jodkalium nur in vollkommen luftfreiem resp. kohlensäurefreiem Wasser unzersetzt auflösen kann und dass man bei der Prüfung des Jodkaliums stets mit gut ausgekochtem Wasser, mit vollkommen neutraler Stärkelösung und mit chemisch reinen Säuren operiren muss. In Folge der leichten Zersetzbarkeit des Jodkaliums halte ich es ausserdem für unzweckmässig, Lösungen dieses Salzes vorräthig zu halten. (*Pharm. Centralh.* 27, *55.*)

Magnesium citricum, haltbar und doch ausgezeichnet löslich in lauem Wasser, wird nach Weber in folgender Weise dargestellt: 100 g Acidum citricum werden unter Zusatz von 25 g Wasser im Wasserbade geschmolzen und 64 g Magnesium carbonicum recht gleichförmig beigemischt. Das Salz ist gut zu trocknen, sonst wird es im Wasser unlöslich. (*Schweiz. Woch. für Pharm.* 24, *12.*)

Liquor Kalii arsenicosi. — Den unzähligen Vorschlägen, die schon gemacht worden sind, um einen klaren Liquor zu erhalten, fügt C. Schwarz

einen hinzu, der die ganze Frage in praktischster und einfachster Weise löst. Man soll nämlich an Stelle der vorgeschriebenen Menge Spirit. Melissae compos. dieselbe Menge eines mit Spirit. dilutus in dem Verhältniss von 1 : 2 verdünnten Carmelitergeist verwenden. Das so hergestellte Präparat erfüllt alle Anforderungen der Pharmacopöe; es ist und bleibt farblos und klar und riecht hinreichend stark nach Melissengeist. Es ist kaum denkbar, dass ein vorurtheilsfreier Revisor eine Einwendung gegen die genannte Abänderung machen wird. (*Pharm. Zeit.* **31**, *87.*)

Prüfung auf Flüchtigkeit mittelst des Leidenfrost'schen Tropfens. — Anstatt die auf ihre Flüchsigkeit zu untersuchende Flüssigkeit auf dem Deckel eines Platinbleches zu erhitzen und zu beobachten, ob ein Rückstand bleibt, empfiehlt Ziegler, derart zu verfahren, dass man den Platindeckel zunächst zum Glühen erhitzt, dann mittelst einer Pipette einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf denselben bringt, so dass diese die Erscheinung des Leidenfrost'schen Tropfens bilden und langsam verdampfen. Durch allmähliches Hinzufügen weiterer Tropfen verdampft man auf diese Weise etwa 1 ccm Flüssigkeit und entfernt die Flamme, wenn die letzte Spur sich gerade verflüchtigt hat. Die grössere Empfindlichkeit dieser Methode vor der gewöhnlichen beruht darauf, dass sämmtliche Verunreinigungen in der letzten Spur der der Prüfung unterzogenen Substanz gleichsam concentrirt werden und alle gemeinschaftlich auf einem kleinen stecknadelknopfgrossen Flecken ausgeschieden werden, während bei der gewöhnlichen Verbrennungsmethode die meist nur geringe Spur der nicht flüchtigen Beimengungen über den ganzen Deckel verbreitet werden und sich daher leichter der Beobachtung entziehen. (*Pharm. Centralh.* **27**, *31.*)

Sublimatseife. — Nachdem die vor einigen Jahren von Koch angestellten umfangreichen Untersuchungen über die Wirksamkeit der verschiedenen Desinfectionsmittel ergeben hatten, dass das Quecksilbersublimat an die Spitze aller Desinfectionsmittel zu stellen sei, sagte man sich sogleich, dass es von ausserordentlichem Nutzen für den Arzt sein würde, wenn es gelänge, eine haltbare Sublimatseife herzustellen. Die Schwierigkeit der Herstellung einer solchen Seife besteht darin, dass das Quecksilberchlorid durch gewöhnliche Seife alsbald reducirt wird. Von den für die Bereitungsweise der sogenannten überfetteten (Unna'schen) Seifen geltenden Grundsätzen ausgehend, ist es jetzt E. Geissler gelungen, durch Zusammenbringen von Sublimat mit Seife, die überschüssige Fettsäure enthält, eine Sublimatseife herzustellen, die, wie die mehrere Monate hindurch fortgesetzten Beobachtungen ergeben haben, von grosser Haltbarkeit ist. — Welcher vielfältigen therapeutischen Anwendung bei Hautkrankheiten die Sublimatseife fähig ist, ist ohne weiteres ersichtlich; ihre grosse Bedeutung als Desinfectionsmittel hat Professor Johne in Dresden festgestellt. Derselbe hat, auf die Erfahrung fussend, dass unter allen Mikroorganismen sich die Milzbrandsporen am widerstandsfähigsten erweisen, gerade an letzteren in einer grossen Reihe von Versuchen die Wirkung der Sublimatseife (in der Zusammensetzung 1 : 100) erprobt und sagt am Schlusse seines Berichts: „Ich glaube auf Grund der angestellten Versuche die Ueberzeugung aussprechen zu dürfen, dass in der Geissler'schen Sublimatseife zunächst dem Chirurgen und pathologischen Anatomen ein ausserordentlich handliches, bequem anwend- und transportirbares, sicher wirkendes Desinfectionsmittel geboten wird, welches zudem den grossen Vorzug vor allen anderen Desinfectionsmitteln in wässeriger Lösung besitzt, dass es selbst mit der fettigen Haut innig in Berührung tritt und für dieselbe Reinigungs-, Entfettungs- und Desinfectionsmittel zugleich ist." (*Pharm. Centralh.* **27**, *58.*)

Stopfen aus Paraffin. — Das Einwachsen der Glasstöpsel in den Flaschen von Kali- und Natronlauge ist eine ebenso bekannte wie verdriessliche Thatsache. In ausgezeichneter Weise wird dieser Uebelstand der Glasstöpsel

durch Stopfen aus Paraffin vermieden, zu deren Herstellung man nach O. Schweissinger am besten in der Weise verfährt, dass man mit dem Messer aus einem grösseren Stück Paraffin zunächst einen Stopfen schnitzt, der sich ungefähr dem Flaschenhals anschliesst, und darauf den Stopfen in den schwach erwärmten Hals nach und nach eindreht. Man erhält so einen luftdichten Verschluss; zu bemerken ist, dass das Paraffinum solidum der Pharmakopöe sich für den vorgenannten Zweck nicht eignet, sondern dazu ein Paraffin von höherem Schmelzpunkte gewählt werden muss. (*Pharm. Zeit.* **31**, *88.*)

Um Meerschwämme zu reinigen resp. zu bleichen, verfährt man nach B. Fischer wie folgt: Die Schwämme werden zunächst unter öfterem Wenden mit einer kleinen hölzernen Keule so lange geklopft, bis der in ihnen enthaltene Sand möglichst entfernt ist. Hierauf legt man sie in 0,5—1proc. Salzsäure und erneuert diese so oft, als noch Kalkverbindungen ausgezogen werden. Alsdann presst man sie leicht aus und bringt sie in eine Kaliumpermanganatlösung (1 g bis 2 g pro Mille), lässt sie darin etwa $^1/_4$ — $^1/_2$ Stunde liegen, presst sie wiederum aus und trägt sie dann in eine wässerige Lösung von schwefliger Säure ein. Diese letztere kann man in kleinen Quantitäten so bereiten, dass man saures Natriumsulfid in Wasser löst und Salzsäure oder Schwefelsäure zusetzt, für grössere Mengen benutzt man zweckmässig ein aus Schwefelsäurefabriken billig zu erhaltendes Gemisch von Schwefelsäure und schwefliger Säure. Nachdem die schweflige Säure etwa 15 Minuten eingewirkt hat, presst man die Schwämme aus und bringt sie nun in 2,5—5proc. Salzsäure. In dieser bleiben sie so lange liegen, bis die Reste von etwa anhaftendem Mangansuperoxyd aufgelöst sind. Sie sind nun strohgelb; sollte ein noch hellerer Ton erwünscht sein, so muss die Prozedur erneuert werden. Zum Schluss werden die Schwämme — um die Salzsäure zu entfernen — gewässert, abgepresst und bei mittlerer Temperatur getrocknet; nimmt man künstliche Wärme zu Hilfe, so werden sie leicht gelb. Die Schwämme dunkeln auch nach, wenn sie mit Alkalien in Berührung gebracht werden; will man dies vermeiden, muss man sie längere Zeit in schwach ammoniakalischem Wasser, dem etwas H^2O^2 beigemengt wurde, liegen lassen. Nach einer solchen Behandlung ändert sich die Färbung unter dem Einfluss der Alkalien nicht mehr.

Bei längerem Gebrauch nehmen die Schwämme allmählich fettige Substanzen auf und werden schmierig. In dieser Weise stark verunreinigte Schwämme zu säubern, ist sehr schwer; zu empfehlen ist daher, die in Gebrauch befindlichen Schwämme von Zeit zu Zeit durch Einlegen in eine 1—2proc. Sodalösung von etwa 50° zu reinigen. Concentrirte oder kochende Lösungen dürfen nicht angewendet werden, weil dadurch die Schwammsubstanz selbst verändert wird. (*Pharm. Zeit.* **31**, *77.*) *G. H.*

Nahrungs- und Genussmittel.

Fleisch. — C. Genth und E. Fleischer stellten physiologische Versuche an über den Nährwerth des Kemmerich'schen und des Kochs'schen Fleischpeptons. Verf. fassen die Resultate derselben in folgenden Sätzen zusammen: Beide Peptone haben einen hohen Nährwerth. Das Präparat von Kochs hat vor dem von Kemmerich keinerlei Vorzüge. Im Gegentheil leistete das Kemmerich'sche Präparat in den Versuchsfällen der Verf. sowohl bei überschüssiger Ernährung, als auch bei ungenügender Ernährung mehr als das Präparat von Kochs, indem es bei ersterer einen grösseren Ansatz, bei letzterer eine bedeutendere Verringerung des Stickstoffverlustes veranlasst. Was die Zweckmässigkeit der Dosirung beider Präparate betrifft, so erlauben die Versuche der Verf. kein bestimmtes Urtheil über die Vorzüge oder Nachtheile desselben. Es scheinen hierbei individuelle Verhältnisse von Einfluss zu sein. Durch seine grössere Löslichkeit in Wasser und durch seinen angenehmen Geschmack hat das Kemmerich'sche Präparat entschieden praktische Vorzüge vor dem Fleischpepton von Kochs. Dadurch

dass grössere Dosen des Koch s'schen Präparats Darmreizung und Durchfälle veranlassen können, wird seine Anwendung wesentlich beschränkt. Das Kemmerich'sche Präparat leistet im Klysma applicirt Ausserordentliches.

Die Fleischpeptone erscheinen den Verf. als sehr geeignete Nahrungsmittel bei allen Kuren, welche auf eine Reduction des Körpergewichts hinzielen. Aus den Versuchen von Baur und Voit geht hervor, dass man bei Darreichung von Peptonen nur geringer Mengen von Eiweiss bedarf, um den Körper auf seinem Eiweissbestand zu erhalten, dass aber nur soviel unverändertes Eiweiss einverleibt werden muss, als zum Wiederersatz der Gewebe erforderlich ist. Da es nun bei allen Entziehungskuren doch immer auf Reduction der Nahrung überhaupt ankommt, so bieten die Peptonpräparate ein Mittel, auch die Darreichung von Albuminaten zu beschränken, ohne einen Verlust an stickstoffhaltigen Substanzen befürchten zu müssen und ohne auf der anderen Seite einen Fettansatz zu begünstigen. (*Repert. d. anal. Chemie 1886, 5. 109.*)

Essig. — Stockmeier (Nürnberg) referirt über Essiguntersuchungen. Bei letzteren handelt es sich um:

a. Bestimmung des Gehalts an Essigsäure,
b. qualitativen Nachweis von Mineralsäuren,
c. quantitativen Nachweis von Mineralsäuren,
d. Nachweis scharf schmeckender vegetabilischer Stoffe,
e. Nachweis und Bestimmung schädlich wirkender Metalle.

a. Die Bestimmung der Essigsäure geschieht entweder durch Titration mit Normalalkali (Indicator Lackmus, wenn nöthig Tüpfelprobe) oder mit Barythydrat (Indicator Phenolphtaleïn).

b. Der qualitative Nashweis der Mineralsäuren basirt auf dem Verhalten zu Methylviolett. Es ist nothwendig, dass der Essig bis auf 2 Proc. Essigsäuregehalt verdünnt wird. Ferner ist absolut nothwendig, dass stets ein und dasselbe Methylviolett gebraucht wird. Bei allen in Betracht gezogenen zeigt sich für den Zweck am besten geeignet Methylviolett B[2] Nr. 56 der Farbenfabrik Bayer und Co. in Elberfeld. Dies ist ein Gemenge von gewöhnlichem Methylviolett mit benzylirtem Methylviolett. Es lassen sich damit noch 0,05 bis 0,02 Proc. Mineralsäure erkennen; es ist gut, wenn man sich durch Versetzen eines 2 proc. mineralsäurefreien Essigs mit obigem Violett eine Vergleichsprobe herstellt. Die Farbe des Essigs (ob Couleur, Heidelbeer, Alkannin, ja selbst Fuchsin) ist dabei ohne Einfluss. Die Methylviolettlösung wird durch Lösung von 0,01 in 100,0 Wasser erhalten.

c. Die quantitative Mineralsäurebestimmung wird nach O. Hehner ausgeführt, indem man den Essig mit einem bestimmten Quantum $^1/_{10}$ Normalalkali übersättigt, zur Trockne bringt, einäschert und dann mit einer überschüssigen Menge von $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure zersetzt. Schliesslich wird mit $^1/_{10}$ Normalalkali zurücktitrirt und auf diese Weise der ursprüngliche Mineralsäuregehalt ermittelt.

d. Bei der Erkennung scharf schmeckender Stoffe wird vorsichtig mit Soda neutralisirt und dann concentrirt. Bei normalen Essigen schmeckt das Concentrationsproduct höchstens schwach salzig, im andern Falle tritt der charakteristische Geschmack der scharfen Stoffe hervor.

e. Die Erkennung von Metallen findet nach allgemein üblichen Methoden statt. Zur Unterscheidung des Holzessigs von andern Essigen kann die von Victor Meyer hervorgehobene Furfurolreaction nicht dienen, da Jorisson auch in Alkoholen Furfurol als Gährungsproduct nachgewiesen hat und dieses sich also auch in Spritessigen finden kann. In der That haben eine grössere Menge Spritessige die Furfurolreaction ergeben. Ebenso erscheint es verfrüht, analytische Unterscheidungsmerkmale der Essigsorten wie Bier-, Wein-, Fruchtessige etc. anzugeben.

Da sich besonders in ländlichen Verkaufsläden Essige finden, die nur 1—2 Proc. Essigsäure enthalten, möge angestrebt werden, dass ein Speise-

essig nicht unter 4 Proc. Essigsäure enthalte. (*Bericht ü. d. 4. Vers. bair. Chemiker.*)

Bier. — Der Nachweis von Salicylsäure im Biere ist nach den Vereinbarungen der bairischen Vertreter der angewandten Chemie in folgender Weise auszuführen: 100 bezw. 50 ccm Bier werden in einem geräumigen Scheidetrichter nach dem Ansäuern mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure mit dem gleichen Volumen eines Gemisches Aether-Petroläther zu gleichen Theilen kräftig durchgeschüttelt. Die Trennung beider Schichten erfolgt sehr rasch. Man lässt jetzt die wässerige Schicht ausfliessen und giesst die ätherische durch den Hals des Trichters unter gleichzeitigem Filtriren in ein kleines Kölbchen. Nachdem jetzt der Aether und der grösste Theil des Petroläthers bis auf wenige Cubikcentimeter abdestillirt worden ist, bringt man in den noch heissen Kolben 3—4 ccm Wasser und schwenkt gehörig um. Man fügt alsdann unter gelindem Umschütteln einige Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung hinzu und filtrirt den Inhalt des Kölbchens durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter, durch das nur der wässerige Theil passiren kann. Beim Zufügen von Eisenchlorid nimmt der Petroläther durch Aufnahme einer Eisenoxyd-Hopfenharzverbindung, die vorläufig nicht näher präcisirt werden kann, eine tiefgelbe Färbung an. Bei Abwesenheit von Salicylsäure ist das Filtrat nahezu wasserhell, mit einem schwachen Stich ins Gelbliche, ein Beweis, dass keine Spur von Hopfengerbsäure aufgenommen wurde. Ist aber Salicylsäure auch nur in Spuren vorhanden, so nimmt das Filtrat die bekannte violette Färbung an.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens ist eine sehr grosse und geht, da bei einmaligem Ausschütteln schon fast vollständige Aufnahme der Salicylsäure erfolgt, und da das Filtrat nur sehr wenig gefärbt erscheint, nahezu ebenso weit, wie die Empfindlichkeit der Salicylsäure-Eisenoxydreaction selbst. Man kann so noch 0,1 mg Salicylsäure im Liter nachweisen. (*Bericht ü. d. 4. Vers. bair. Chemiker.*)

Pfeffer. — Dr. Röttger berichtet über die Untersuchung des Pfeffers: Den Pfefferproben etwa noch beigemengte Stengel, oft auch Steinchen, bei dem weissen Pfeffer auch die untergemischten schwarzen Pfefferkörner, wurden ausgelesen und die Körner auf einer Gewürzmühle zerkleinert. Das Pulver wurde sodann in einer flachen Schale 3 Stunden über Schwefelsäure stehen gelassen und darauf von demselben die in Arbeit zu nehmenden Portionen abgewogen. Zu jeder Bestimmung wurden ca. 5,0 Pulver verwendet. Das Pulver wurde in eine Hülse von nicht zu rauhem Filtrirpapier gegeben, mit etwas Watte bedeckt und die Hülse in einen Soxhlet'schen Apparat geschoben. Nachdem das tarirte, mit 90 proc. Alkohol oder Aether angefüllte Kölbchen angefügt war, wurde erhitzt. Die Extraction wurde so lange fontgesetzt, bis die Flüssigkeit nichts mehr aus dem Gewürzpulver aufnahm, was durch Ersetzen des Kölbchens durch ein anderes und Wägung desselben nach dem Verdunsten des Alkohols constatirt wurde. Die vollständige Extraction nahm immer circa 40 Stunden in Anspruch. Die Rückstände der Extraction wurden sodann aus dem Apparate genommen, zuerst in der Hülse bei 40°, dann in tarirten Trockengläsern eine Stunde bei 100° getrocknet, schliesslich 3 Stunden über Schwefelsäure gestellt und gewogen.

Durchgehends geschah die Extractbestimmung nach der vorhin beschriebenen indirecten Methode. Bei Anwendung der directen Methode läuft man Gefahr, durch Verflüchtigung des ätherischen Oeles Verluste zu erleiden. Arbeitet man beim Trocknen des Extractes mit Temperaturen, bei denen das Wasser ausgetrieben wird, so geht zugleich auch das ätherische Oel mit fort; trocknet man bei niederer Temperatur, so bleibt zwar das ätherische Oel, aber auch das Wasser zurück, und der Extractgehalt fällt zu hoch aus.

Wenn man diese notorischen Schwankungen berücksichtigt, ausserdem den Einfluss der Temperatur beim Trocknen des Extractrückstandes sowohl wie des Pulvers erwägt und ferner noch bedenkt, dass gemahlener Pfeffer bei

längerer Aufbewahrung sehr bald von seinem Gehalt an in Alkohol und Aether löslichen Stoffen, speciell an flüchtigem Oel einbüsst, so müssen wir die Frage bezüglich des Werthes einer Extractbestimmung folgendermaassen beantworten:

1) Die Extractbestimmung ist zur Beurtheilung der Güte und Reinheit des Pfeffers unzuverlässig und hat in den meisten Fällen keine Berücksichtigung zu finden.

2) Soll eine solche Bestimmung ausgeführt werden, was in seltenen Fällen unter Umständen vielleicht geboten erscheinen mag, wenn die mikroskopische Prüfung und die Feststellung der Mineralbestandtheile die Beurtheilung zweifelhaft gelassen haben, dann darf dieselbe nur in der indirecten Methode geschehen und es ist dabei vor allem auf eine vollständige Erschöpfung des Pulvers zu sehen.

Die Wasserbestimmung geschah in der Weise, dass das Gewürzpulver 3 Stunden über Schwefelsäure gestellt, dann eine abgewogene Portion, circa 5,0 g, bei 100° getrocknet wurde.

Da wegen später eintretender Oxydation ein constantes Gewicht schwer zu erhalten ist, wurde zum ersten Male nach 1½ Stunden, dann alle Viertelstunden gewogen, bis das Gewicht zunahm und das vorletzte Gewicht nun als das richtige angenommen.

Der Wassergehalt schwankte beim schwarzen Pfeffer zwischen 12,6 bis 14,7 Proc.; beim weissen zwischen 12,9—14,5 Proc.

Man beobachtet hier eine auffallende Uebereinstimmung, und es dürfte daher geboten erscheinen, die Bestimmung des Wassergehaltes bei der Untersuchung des Pfeffers in die Zahl der nothwendigen Bestimmungen aufzunehmen. Für die Bestimmung der Mineralbestandtheile wurde das Gewürzpulver ebenso vorbereitet, wie für die Wasserbestimmung.

10,0—15,0 g Pulver wurden in einer Platinschale zunächst über kleiner Flamme verkohlt, dann bei rasch steigender Hitze verbrannt.

Der Aschengehalt bewegte sich beim schwarzen Pfeffer zwischen 3,4 bis 5,1 Proc., beim weissen Pfeffer zwischen 0,8—2,9 Proc. Zu bemerken ist, dass die Probe Lampongpfeffer, welche den hohen Extractgehalt zeigte, auch durch einen hohen Aschengehalt — 6,4 Proc. — hervortrat.

In dritter Reihe handelt es sich um die Methode der Piperinbestimmung und um den Werth derselben. Die bislang üblichen Methoden sind unzuverlässig: auch bei den hier angestellten Versuchen gelang es nicht, eine bessere Methode ausfindig zu machen. Das Verfahren von Caillol (Eintrocknen der Pfefferproben mit Aetzkalk und Extrahiren der Masse mit Aether) muss zunächst noch als das beste angesehen werden, obschon das Produkt der Extraction keineswegs reines Piperin — eher Piperin plus Harz — zu benennen ist. Es wurden mancherlei Versuche gemacht, das Harz zu beseitigen, so durch Eintrocknen des Pfefferpulvers mit frisch gefälltem Bleihydroxyd, durch Behandeln des Extractes mit Natronlauge, mit Natriumcarbonat oder alkoholischer Bleiacetatlösung, durch Extraction mit Petroläther, Chloroform etc., allein ein besseres Resultat wurde nicht erzielt. Weitere Versuche wurden sodann vorläufig aufgegeben und die Piperinmengen nach Cazeneuve und Caillol bestimmt, um wenigstens ein Urtheil über die in der Literatur angeführten Zahlen zu erhalten. In schwarzen Pfeffersorten wurden gefunden 4,9—7 Proc., in weissen Sorten 3,9—5,8 Proc. Piperin.

Die vollständige Extraction erforderte mindestens 12 Stunden.

Wenn wir nun die Resultate und Erfahrungen, welche bei vorstehender Arbeit gemacht wurden, zusammenfassen, so muss constatirt werden:

Bei der Prüfung der Pfeffersorten müssen ausgeführt werden:

1) Die mikroskopische Prüfung.
2) Die Bestimmung des Gehaltes an Mineralbestandtheilen.
3) Die Feststellung des Wassergehaltes.

Die Bestimmung des alkoholischen Extractes kann nur in speciellen Fällen von Bedeutung, niemals aber maassgebend sein.

Ergänzend zur Seite stehen die nähere Untersuchung der Mineralbestandtheile — in Wasser löslicher und unlöslicher Theil, Phosphorsäure, Alkalien — ebenso die quantitativen Bestimmungen des Piperins. (*Bericht ü. d. 4. Vers. bair. Chemiker*).

Bissinger und Henking liefern ebenfalls Beiträge zur Beurtheilung des gemahlenen Pfeffers. Bei einer Reihe von Pfefferuntersuchungen, welche Verf. von notorisch ächtem Materiale ausführten, fanden sie:

I. Verhältniss zwischen Pfefferkörnern, Pfefferstaub und Stielen:

	Maximum	Minimum	Mittel
Körner	91,40	86,20	88,80
Staub	13,40	8,0	10,70
Stiele	1,25	0,6	0,92

II. Asche und Sand in Pfefferpulvern, welche vorher keine Reinigung erfahren haben:

	Maximum	Minimum	Mittel
Gesammtasche	9,30	6,78	8,04
Sand	4,88	1,12	3,00

III. Asche und Sand in ausgelesenen Pfefferkörnern:

	Maximum	Minimum	Mittel
Gesammtasche	4,64	3,49	4,70
Sand	0,17	0,02	0,09

IV. Asche, Sand und Steine in nur abgesiebten Pfefferkörnern:

	Maximum	Minimum	Mittel
Gesammtasche	8.18	5,96	7,07
Sand	4,68	2,46	3,57

V. Asche und Sand in abgesiebtem Pfefferstaub:

	Maximum	Minimum	Mittel
Gesammtasche	49,10	18,47	33.78
Sand	41,72	12,51	27,12

VI. Asche und Sand in abgesiebten Stielen:

Gesammtasche	8,09
Sand	0,80

VII. Pfefferstaub, der auf einem feinen Sieb zurückgeblieben ist:

Gesammtasche	20,60
Sand	14,29

VIII. Pfefferstaub, der durch ein feines Sieb gegangen ist:

Gesammtasche	65,3
Sand	61,9.

Die Hauptquelle des Sandgehaltes im Pfeffer ist somit der Pfefferstaub; nur durch Absieben desselben lässt sich ein Pfefferpulver von dem vereinbarten Aschengehalte 6,5 Proc. erhalten. Wollte man den Staub vor dem Mahlen entfernen, so müsste er trotz seines Gehaltes an Pfeffer weggeworfen werden. Die Einfuhr an schwarzem Pfeffer nach Deutschland beträgt wenigstens 15000 Metercentner, von denen 10—15 Proc. als Staub werthlos werden würden (jedenfalls es auch als Genussmittel mehr oder minder sind, da darin bis zu 49 Proc. Aschenbestandtheile enthalten sind. Ref.). Da nun Pfeffer mit dem Staub, den er enthält, nur unbedeutend dem aus gesiebter Waare dargestellten Pulver nachsteht (? Ref.), so sind Verf. der Ansicht, dass kein Pfeffer mit bis zu 15 Proc. Staubgehalt, bezüglich 10 Proc. Gesammtasche, beanstandet werden sollte. (Ref. kann sich dieser Ansicht nicht anschliessen, sondern hält es für sehr wünschenswerth, dass der zu pulvernde Pfeffer zuvor abgesiebt werde; in letzterem Falle dürfte die Grenze der Gesammtasche auf 6 Proc. zu normiren sein). (*Repert. d. analyt. Chem. 86, 101—104.*)

Halenke und Möslinger machen Mittheilungen über Pfefferverfälschungen. Zu den weniger bekannten Verfälschungsmitteln des gemahlenen Pfeffers dürfte ein Material zählen, auf dessen Verwendung Verfasser vor

einiger Zeit durch eine ohne Zweifel unvorsichtige Anfrage seitens einer rheinischen Gewürzmühle aufmerksam wurden. Dieses Material sind die officinellen „Paradieskörner“. Diese besitzen, besonders in gemahlenem Zustande, einen sehr gewürzhaften Geruch, sowie einen gleichen, brennenden Geschmack, welcher dem des Pfeffers jedoch verschieden ist, und wurden besonders der letzten Eigenschaft wegen früher gern zur Verbesserung und Verschärfung des Essigs verwendet.

Was nun die Erkennung der Paradieskörner anbelangt, so ist zu bemerken, dass man in dieser Beziehung, wie ja überhaupt bei der Untersuchung gemahlener Gewürze, ausschliesslich auf das Mikroskop angewiesen ist und dass man von der chemischen Untersuchung Nichts zu erwarten hat. Um so beruhigender erscheint es, dass der mikroskopische Nachweis von Paradieskörnern in gemahlenem Pfeffer keine Schwierigkeiten bietet. Selbstverständlich muss man sich vorerst durch eine vergleichende Untersuchung das Bild der gepulverten Paradieskörner einprägen.

Dieses Bild ist ziemlich charakteristisch, von dem des Pfeffers sehr verschieden. Die Stärke haltenden Zellen sind in erster Linie grösser als beim Pfeffer. Sie erscheinen lang gestreckt, 3—6mal so lang als breit, während die Stärke führenden Zellen des Pfeffers höchstens 2—3 mal so lang als breit erscheinen. Die Stärke selbst ist bezüglich ihrer Form kaum verschieden von derjenigen des Pfeffers. Die Zellen lagern mit ihren Längsseiten aneinander und bilden in Folge dessen parallele Bündel, die an den Enden meist zugespitzt erscheinen. Eine mikrochemische Reaction besteht darin, dass der Zellinhalt der Paradieskörner mit verdünnter Salzsäure weiss bleibt, während der Zellinhalt beim Pfeffer gelb gefärbt wird. Ausserdem dürfte als ein chemisches Unterscheidungszeichen noch anzuführen sein, dass das alkoholische Extract von reinen Paradieskörnern weich und schmierig bleibt, das von reinem Pfeffer hingegen trocken und fest erscheint.

Zwei vom Verfasser untersuchte Pfefferproben zeigten folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Sand	4,3 Proc.	4,3 Proc.
Welschkorngries . .	10,0 -	10,0 -
Paradieskörner . . .	25,0 -	25,0 -
Pfefferschalen . . .	23,5 -	22,7 -
Reiner Pfeffer . . .	37,2 -	38,0 -

Eine weitere, durch die grosse Concurrenz im Gewürzhandel hervorgerufene zur Zeit allgemein, übliche Werthverminderung der gemahlenen Pfeffer besteht darin, dass man diesen die Mahlprodukte von Pfefferabsiebel, Pfefferschalen u. s. w. beimengt.

Man hatte bislang auf eine derartige Verwerthung der Pfefferabfälle wenig Acht, vermuthlich aus dem Grunde, weil sich dieselbe der Erkennung leicht entzieht, obgleich bei scharfer Beobachtung eines mit viel Schalen vermengten gemahlenen Pfeffers das Uebergewicht der Schalentheile gegenüber dem Mahlkörper sich durch die Loupe wohl erkennen lässt. Da aber zur Lösung der Frage, in wie weit ein gemahlener Pfeffer gefälscht erscheint, die alleinige Constatirung eines solchen Schalenüberschusses nicht ausreicht, so haben Verf. den Versuch einer gewichtlichen Ermittelung des eventuellen Schalenüberschusses unternommen, wobei Verfasser in der von Lenz eingeschlagenen Richtung weiter verfuhren.

Verfasser gingen hierbei einerseits von der Zusammensetzung eines reinen, schwarzen Pfeffers, andrerseits von der Zusammensetzung reiner Pfefferschalen aus. Die Ermittelung erstreckte sich für den vorliegenden Zweck auf die Bestimmung von Dextrose, sowie auf die Bestimmung der Cellulose in reinem Pfeffer und in reinen Pfefferschalen. Die Dextrose wurde nach Allihn, die Cellulose nach dem Henneberg'schen Verfahren bestimmt, und beide stets auf aschefreie Trockensubstanz berechnet.

	Dextrose	Cellulose
Reiner schwarzer Pfeffer . .	56,0 Proc.	15,65 Proc.
Reine Pfefferschalen	16,40 -	45,0 -
Vier Pfefferproben:		
No. I.	46,4 -	23,4 -
No. II.	40,8 -	28,1 -
No. III.	44,9 -	23,3 -
No. IV.	41,5 -	25,8 -
Pfefferabsiebsel	21,6 -	37,42 -

Um nun die Menge dieser Zusätze zu eruiren, hat Verfasser auf der Basis der einerseits für reinen Pfeffer, andererseits für reine Pfefferschalen erhaltenen Zahlen von Dextrose und Cellulose folgende Formeln construirt.

$$x = \frac{100s - 100b}{a - b}$$

$$y = 100 - x,$$

wobei

x = Gehalt an reinem Pfeffer,
y = Gehalt an Schalen,
s = Dextrose oder Cellulose im fraglichen Pfeffer,
a = Dextrose oder Cellulose im reinen Pfeffer,
b = Dextrose oder Cellulose in den Pfefferschalen.

Da man nun nach dieser allgemeinen Formel einen Zusatz an Schalen sowohl auf Grund der Dextrosezahlen, als auch der Cellulosezahlen berechnen kann, so ergeben sich für beide Arten der Berechnung die beiden folgenden speciellen Formeln:

Für die Dextrosezahlen: $x = \frac{100s - 1640}{39,6}$

Für die Cellulosezahlen: $x = \frac{4500 - 100s}{29,35}$.

Sämmtliche für den Buchstaben s einzusetzende Zahlen sind auf aschefreie Trockensubstanz zu berechnen.

Milch. — Halenke und Möslinger lieferten Beiträge zur Milchanalyse. Als Verfasser im Sommer vorigen Jahres auf Grund eigener ausgeführten Milchuntersuchungen in den Stand gesetzt waren, die Richtigkeit der angegebenen Berechnungsweisen zu erproben, war es unter allen die Formel von Clausnitzer und Mayer, welche ihrer Einfachheit wegen den Verfassern für die Praxis am handlichsten schien und daher zur Grundlage gewählt wurde. Sie lautet:

$$x = t \,.\, 0,789 - \frac{s - 1}{0,00475},$$

worin x den Procentgehalt an Fett,
t - - - Trockensubstanz,
s das specifische Gewicht der Milch bedeutet.

Die Verfasser fanden alsbald, dass die Formel für die gesuchten Fettprocente ganz unbrauchbare Zahlen ergab, was zum Theil seinen Grund in der wesentlich abweichenden Trockensubstanzbestimmung der beiden Autoren haben mochte. Sie liess sich indessen dadurch leicht geeignet machen, dass man in der Entwickelungsgleichung $1 + (t - x)\ 0,00375 - s = x \,.\, 0,0010$ die Constante 0,00375 auf 0,004 erhöhte, mit anderen Worten, dass man die Annahme machte, je 1 Proc. an Nichtfett erhöhe das specifische Gewicht der Milch nicht um 0,00375, sondern um 0,004.

Die Formel lautet nunmehr:

$$x = t \,.\, 0,8 - \frac{s - 1}{0,005}$$

Die Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch wurde von den Verfassern stets in der Weise vollzogen, dass 10,0 g Milch in flachen Meissener Porzellanschälchen Nr. 10 mit 15,0 extrahirtem, ausgeglühten Seesandes auf

offenem Wasserbade zunächst bis zur breiigen Consistenz, dann unter Umrühren bis zur Trockne eingedampft wurden und die Rückstände alsdann auf demselben stark kochenden Wasserbade zwei Stunden sich selbst überlassen blieben. Eine lange Erfahrung hat gezeigt, dass auf diese Weise völlige Trockenheit erreicht wird unter Vermeidung jeglicher Zersetzung und bei der Wägung Zahlen von ausgezeichneter Uebereinstimmung resultiren.

Was ferner die Bestimmung des specifischen Gewichts der Milch anlangt, so sind Verf. durch Recknagels Untersuchungen auf eine bisher wenig beachtete Eigenschaft der Milch aufmerksam gemacht worden. Diese Eigenschaft besteht darin, dass die Milch nach dem Verlassen des Euters ihr Eigengewicht nicht constant beibehält, sondern langsam einer merkbaren Verdichtung entgegengeht, die meist um eine Einheit der dritten Decimale herum, in Fällen besonderen Gehaltreichthums bis mehr als zwei Einheiten derselben beträgt. Die Concentration hat ihren Höhepunkt erreicht und das specifische Gewicht bleibt constant, wenn die Milch 12 Stunden hindurch auf 15° oder mehrere Stunden auf 0° abgekühlt wird. Die Beobachtungen der Verfasser haben die Angaben Recknagels vollständig bestätigt.

Verfasser haben demzufolge bei den Bestimmungen des specifischen Gewichts der Milch regelmässig Doppelablesungen gemacht, und zwar in der Weise, dass die Probe sofort beim Eintreffen und darauf nach mindestens 12stündigem Stehen in Kellertemperatur von neuem gewogen wurde. War die Differenz zwischen beiden Ablesungen grösser als eins in der dritten Decimale, so wurde nach abermals 12 Stunden eine dritte Ablesung gemacht, war sie geringer, so unterblieb dies, in jedem Falle aber wurde die letzte Ablesung als die richtige für die Zwecke der Berechnung herangezogen. Auf diese Weise erhält man Zahlen von der erreichbaren wünschenswerthen Präcision und Vergleichbarkeit.

Zum Schluss sei hier noch darauf aufmerksam gemacht, dass man vermöge dieser mehrfachen Ablesungen öfters auch im Stande ist, die Milch auf die Frage, ob sie Abendmilch vom vorhergehenden oder Morgenmilch von demselben Tage vorstelle, zu prüfen, natürlich nur dann, wenn man in der Lage ist, die erste Ablesung schon im Laufe der ersten Vormittagsstunden anzustellen. Eine alsdann nach zwölfstündigem Stehen bei 15° eingetretene Verdichtung von etwa 7 und mehr Einheiten der vierten Decimale würde auf Morgenmilch, eine solche von nur 1—3 Einheiten auf Abendmilch resp. ältere Milch hindeuten. Eine diesbezügliche Beurtheilung kann unter Umständen von Werth sein, namentlich ist sie oft geeignet, die Glaubwürdigkeit der Angaben von Milchverkäufern in das rechte Licht zu stellen.

Zur Bestimmung des Fettes in der Milch empfehlen Verf. die Methode von Liebermann (Vgl. Archiv 223, 278), jedoch mit Wägung des erhaltenen Fettrückstandes. (*Bericht ü. d. 4. Vers. bair. Chemiker.*)

Honig. — R. Kayser macht auf folgende Punkte aufmerksam, welche bei der Untersuchung des Honigs zu beachten sind.

1) Reiner Honig hinterlässt in der Regel nach Vergährung der Zuckerarten keine Substanzen, welche optisch activ sind. Stärkezuckersyrup hinterlässt schwer vergährbare, dextrinartige Stoffe, welche den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts ablenken.

Verfahren: 25,0 Honig werden in Wasser gelöst, mit 12,0 stärkefreier Presshefe versetzt; das Gesammtvolum betrage circa 200 ccm. Nach 48stündigem Stehen bei mittlerer Zimmertemperatur wird nach Zusatz von Thonerdehydrat zu 250 ccm aufgefüllt, 200 ccm des klaren Filtrats auf 50 ccm eingedampft und in 200 mm-Rohre polarisirt. Eine Rechtsdrehung von mehr als 1° Wild beweist Zusatz von Stärkezuckersyrup.

2) Der Gährrückstand von reinem Honig mit Salzsäure nach Art der Dextrinverzuckerung erhitzt, giebt nur ausnahmsweise geringe Mengen von reducirendem Zucker; Gährrückstand von Stärkezuckersyrup liefert, auf gleiche Weise behandelt, Zucker.

Verfahren: Von der unter 1) beschriebenen, zum Polarisiren dienenden Flüssigkeit werden 25 ccm mit 25 ccm Wasser und 5 ccm concentrirter Salzsäure eine Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt, neutralisirt, zu 100 ccm aufgefüllt und in 20 ccm der Zuckergehalt als Traubenzucker nach Allihn bestimmt. Der so gefundene Zuckergehalt mit 40 multiplicirt, ergiebt die auf den Gährrückstand von 100 g Honig entfallende Menge Traubenzucker; beträgt diese Menge mehr als 1 Proc., zo ist Stärkezuckerzusatz vorhanden. (*Bericht ü. d. 4. Vers. bair. Chemiker.*) *E. S.*

C. Bücherschau.

Real-Encyclopädie der gesammten Pharmacie. Handwörterbuch für Apotheker, Aerzte und Medicinalbeamte. Herausgegeben von Dr. Ewald Geissler, Redacteur der Pharmaceutischen Centralhalle in Dresden und Dr. Josef Moeller, Privatdocent an der Wiener Universität. Mit zahlreichen Illustrationen in Holzschnitt. 1. und 2. Lieferung. Verlag von Urban und Schwarzenberg, Wien und Leipzig. 1886. Preis pro Lieferung 1 Mark. — In der „Real-Encyclopädie der gesammten Pharmacie" wird dem Apotheker ein Werk geboten, welches ihm rasch und bequem über alle Fragen seines Berufes genügende und zuverlässige Auskunft giebt. In einzelnen kurzen oder der Wichtigkeit des Gegenstandes angemessen längeren, abgerundeten und alphabetisch geordneten Artikeln werden in dem Werke die ganze Pharmacie und deren Hilfswissenschaften abgehandelt. In der Pharmacie werden demgemäss nicht nur Receptur und Defectur, Herstellung, Erkennung und Prüfung der Arzneimittel, pharmaceutische Chemie, Botanik und Pharmakognosie, sondern auch gesetzliche Bestimmungen, Handverkauf, Buchführung u. A. m. besprochen werden und zwar, um dem Werke einen vielseitigen Gebrauch zu sichern, unter steter Bezugnahme auf die deutsche und österreichische Pharmakopöe und, wo es nöthig scheint, auch auf die Pharmakopöen anderer Länder. Die Hilfswissenschaften sind im weitesten Sinne aufgefasst und deshalb neben theoretischer und analytischer Chemie, Physik, Mikroskopie auch die Grundlehren der Pharmakologie, Hygiene, Bacteriologie, der Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie technische Prüfungen, gerichtliche Chemie und Toxikologie berücksichtigt. Es werden ferner die wichtigsten Magistralformeln aufgeführt, sowie auch die gangbaren Geheimmittel und Specialitäten und die volksthümlichen deutschen Namen der Arzneimittel. Insbesondere wird auch die Berücksichtigung der medicinischen Terminologie von den Apothekern dankbar aufgenommen werden.

Die Ausführung eines Werkes von solchem räumlichen und wissenschaftlichen Umfange stellt Anforderungen, welche die Kräfte und Kenntnisse eines Einzelnen weit übersteigen; es haben sich zu demselben deshalb auf Einladung der Herausgeber, von denen der eine die chemische und pharmaceutische, der andere die pharmakognostische und medicinische Richtung vertritt, eine Anzahl der tüchtigsten Männer der Theorie und Praxis vereinigt. Der Prospect führt gegen 70 Namen auf, darunter Bedall-München, Beckurts-Braunschweig, Redacteur Böttger-Berlin, Elsner-Schönefeld, Eulenburg-Berlin, B. Fischer-Berlin, Hanausek-Wien, Hilger-Erlangen, Hirsch-Frankfurt, Husemann-Göttingen, Kobert-Dorpat, Ludwig-Wien, Mylius-Leipzig, Pusch-Dessau, Reichardt-Jena, Schlickum-Winningen, Soxhlet-München, Tschirch-Berlin, Vulpius-Heidelberg, v. Waldheim-Wien. Artikel aus solchen Händen bieten die sichere Gewähr, dass sie stets auf der Höhe der Zeit stehen werden. Die vorliegenden zwei ersten Lieferungen reichen bis „Aconellin" und mögen etwa 400—450 Schlagwörter umfassen; vortrefflich

geschrieben sind beispielsweise die grösseren Artikel: Abdampfen, Abfallwässer, Abführmittel, Absinthium, Absorption, Absprengen, Abstracte und die lange Reihe der Aceta und Acida. Man darf zuversichtlich hoffen, dass es den Herausgebern gelingen wird, die sich gestellte Aufgabe in vollkommener Weise zu lösen; das Werk wird, seinem Titel entsprechend, eine kleine Bibliothek ersetzen und jedem Apotheker ein treuer Berather und zuverlässiger Helfer sein.

Die sehr gute typographische und illustrative Ausstattung des Werkes schliesst sich genau an die in gleichem Verlage erscheinende „Real-Encyclopädie der gesammten Heilkunde" an; die Ausgabe findet in Heften statt, wovon monatlich zwei erscheinen sollen.

Dresden. *G. Hofmann.*

Der Naturforscher, Wochenblatt zur Verbreitung der Fortschritte in den Naturwissenschaften. Gegründet von Dr. W. Sklarek, herausgegeben von Dr. Otto Schuhmann. — Wie aus dem Vorwort zu ersehen, ist der „Naturforscher" aus dem Besitz der Verlagsbuchhandlung von Dümler in Berlin in den der Laupp'schen in Tübingen übergegangen und wird diese für gute Ausstattung stets Sorge tragen, auch die Erscheinungsweise die seitherige bleiben. Das Abonnement ist auf Mk. 2,50 pro Quartal herabgesetzt. Zur Besprechung ist das Januarheft Nr. 1—4, XIX. Jahrgang, eingesandt. Es beginnt mit einer Abhandlung aus dem Gebiete der Geologie: „Petrographische Strömungen der Neuzeit", in der zunächst die Eruptiv-Gesteine skizzirt werden. Ein weiterer Artikel berichtet über die Diffusion von Gasen und Dämpfen. Unter der Bezeichnung „Continuität des Keimplasmas" werden die Hauptzüge der von Weismann neu aufgestellten Theorie der Vererbung entwickelt. Ueber Gewitterbeobachtungen in Italien hat C. Ferrari in der Zeitschrift der deutschen meteorolog. Gesellschaft eine Arbeit veröffentlicht, über die im Auszuge berichtet wird. Die nachfolgenden Nummern enthalten gleichfalls eine Reihe von Abhandlungen und Aufsätzen, die sämmtlichen Zweige der Naturwissenschaften betreffend, und kann ich mich hier darauf beschränken, auf dieselben hinzuweisen. Die Agricultur betrifft ein Auszug aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses (1885, S. 134) „Die Wirkungen der aus Thomas-Schlacken (bei Entphosphorung des Eisens gewonnen) hergestellten Düngemittel". Die Astronomie ist vertreten durch einen Artikel, in dem J. Hasselberg's in Pulkowa Beobachtungen des neuen Sterns im Andromeda-Nebel wiedergegeben sind. Ausserdem wird berichtet über neue Entdeckungen und die Himmelserscheinungen im Januar. Botanik: Aspergus Oryzae, ein Pilz, der bei Fabrikation des Reisweins verwendet wird, der anatomische Bau unserer einheimischen Loranthaceen, die chlorophyllfreien Humusbewohner Westindiens (Pringsheims Jahresbericht f. wiss. Bot.). In das Gebiet der Chemie gehört eine Besprechung des Cocaïns und seiner Abkömmlinge und des Piperidins, in das der Geographie ein Aufsatz von Dr. E. Brückner „Die Eiszeit am Nordabhang der Alpen", sowie Bemerkungen zur Frage nach dem Ursprunge der atmosphärischen Elektricität von Frdr. Jordan. In das Bereich der Physiologie fallen eine ganze Reihe von Aufsätzen, von denen ich nur nachstehende anführen will: Ueber die Bedeutung der Cellulose-Gährung für die Ernährung der Thiere, die Gährungsprobe zum qualitativen Nachweis des Zuckers im Harn, Beschreibung eines neuen Instrumentes — Spectro-Polarimeter — zunächst für die Zuckerbestimmung im Harn berechnet. Den Schluss einer jeden Nummer bilden Besprechungen naturwissenschaftlicher Werke.

Jena. Dr. *Bertram.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 7. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Beiträge zur Kenntniss pharmaceutisch wichtiger Gewächse.

Von Arthur Meyer, Göttingen.

VIII. Ueber die Knollen der einheimischen Orchideen.

(Fortsetzung.)

III.

Anatomie der Knolle.

a. Entwickelung der Knollenwurzel.

Ich habe bisher schon die Thatsachen so vorgetragen, wie sie nach den anatomischen Eigenschaften der Knolle sicher aufzufassen sind, welche in dem Folgenden geschildert werden sollen. Ich habe dabei nur in äusserst wenigen Punkten von Irmisch's Darstellung abweichen müssen, da dieser ausgezeichnete Beobachter schon die Verhältnisse in der Hauptsache richtig aufgefasst hatte, wenn auch die Argumente, welche er als Stütze seiner Anschauungen vorbrachte, nicht vollkommen ausreichend waren.

Ich will, um nicht unnöthig breit zu werden, auf die Beweisführung von Irmisch nicht eingehen; es genügt zu sagen, dass er keine richtig erkannten anatomischen Thatsachen zur Stütze seiner Ansicht anführt.

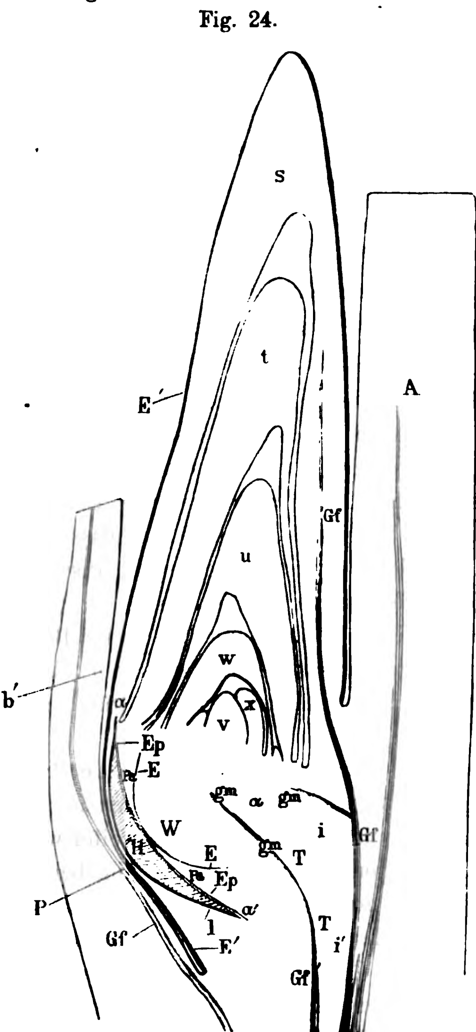
Gerade die Anatomie kann aber in diesem Falle alle Zweifel darüber beseitigen, ob wir es in der Knollenwurzel wirklich mit einer Seitenwurzel zu thun haben, und nur darüber könnten Zweifel walten.

Die bisher nebenbei an einigen Orten gemachten Angaben über die Anatomie der Orchisknollen genügten für diesen Zweck nicht völlig. Es sei aber hier der Vollständigkeit halber erwähnt, dass schon Russow (11) sowie Reinke (13) und Weiss (22) einige hierher gehörige anatomische Beobachtungen gemacht haben; ebenso findet man bei de Bary (18, p. 151, 377 und vorzüglich 243) verschiedene Angaben über den Bau der fertigen Knollenwurzel. Ich will also sogleich zur Besprechung der Anatomie der Knolle übergehen. Die allerersten Entwickelungsstadien der Knollenwurzel habe ich

nicht beobachtet. Dieselben müssten bei Orchis purpurea schon im August untersucht werden, da die Knollenwurzel wohl zugleich mit allen anderen Nebenwurzeln und in ähnlicher Weise wie diese angelegt wird.

Betrachten wir nun zuerst die jüngste der von mir untersuchten Anlage einer Orchisknolle.

Fig. 24.



Junge Knolle von Orchis latifolia, 26./12. 85 gesammelt. — H Wurzelhaube. — W Meristem des Gefässcylinders der Wurzel. — P Parenchym der Knospenachse. — b′ Mutterblatt der Knospe. — v Vegetationspunkt der Knospe.

Die zur Beobachtung dienende Pflanze war ein Exemplar von Orchis latifolia, welches am 26. December gesammelt wurde. Das Knöllchen war noch etwas weiter zurück als das Knöllchen K^{III} der Fig. 15, *A* (Orchis purpurea), obgleich ich die Mutterpflanze der letzteren am 2. Novbr. erntete. Wenngleich Orchis latifolia eine handförmige Knolle erzeugt, stimmte der anatomische Bau dieser jungen Knolle, speciell der Knollenwurzel, doch vollkommen mit der Anlage der einfachen Knolle von Orchis purpurea überein. Die Fig. 24 bildet einen Medianschnitt durch das Knöllchen und ein Stückchen der Hauptachse *A* der Pflanze ab. In der Achsel des Mutterblattes *b′* sitzt das Knöspchen mit dem Vegetationspunkt *v* und den jungen Blättchen *s*, *t*, *u*, *w*, *x*. In der Achse des Knöspchen hat sich die Wurzel *W*

gebildet, welche schon das Parenchym der Achse (*P*) zu dehnen beginnt.

Die Blättchen *s*, *t*, *u* bestehen aus schon ziemlich weit entwickeltem Parenchym. In *s* ist das Gefässbündel *Gf* schon vollständig angelegt Das Gewebe der Knospenachse ist in seinem oberen Theile noch völlig meristematisch. Mit *gm* sind die ersten sichtbaren Spuren von Gefässbündelanlagen bezeichnet, welche in dem Achsentheil der Knolle angelegt werden sollen, also Bündel gestreckter Meristemzellen. Die Meristemstränge *gm* setzen sich an die Gefässbündel *Gf'* der Hauptachse an; die zwischee *Gf'* und *gm* liegende Region *T* des Gefässbündels hat die erste Trachee entwickelt. Der rechts liegend Meristemstrang *gm* setzt sich an ein entwickeltes Gefässbündel (*Gf*) an, welches aus der Achse in das erste Scheidenblatt des Knöspchens, in *s*, eintritt.

Als Achse des Knöspchens ist also etwa die Region zu betrachten, welche von einer *i'*, *i*, *a* und *v* in Fig. 24 mit einander verbindenden Linie durchzogen wird; ebenso gehört selbstverständlich alles, was links von dieser Linie liegt, mit Ausnahme der Wurzel und des Blattes *b'* zu der Knospenachse.

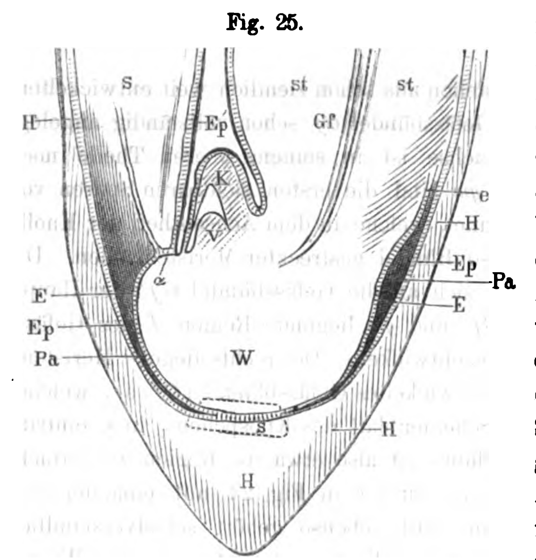
Das Hauptinteresse nimmt die Wurzelanlage in Anspruch. Die stärkere Linie *l* ist die Grenze der Wurzel, die Oberfläche der Wurzelhaube. Die Wurzelhaube ist schraffirt und mit *H* bezeichnet. Die doppelte Linie *Ep* deutet die Lage der jungen Epidermis an; *E* ist die Anlage der inneren Endodermis der Wurzel. Zwischen *E* und *Ep* liegt das junge Rindenparenchym. Was innerhalb des Bogens *E* liegt, *W*, ist die Region des Gefässcylinders der Wurzel.

Das ganze Gewebe von *W* bis *H* ist noch meristematisch. Allerdings sind in den ältesten Theilen von *W* und *H* zwischen den Zellchen schon äusserst zarte Intercellularräume entstanden; in *W* ist jedoch noch nicht einmal die geringste Andeutung von Gefässbündelanlagen zu sehen, das ganze Gewebe ist homogen.

Betrachten wir nun den Vegetationspunkt der Wurzel etwas genauer, so finden wir, dass derselbe alle Eigenschaften des Vegetationspunktes einer typischen, monocotyledonen Nebenwurzel besitzt. Die verschiedenen Regionen des Meristems gleichen in allen wesentlichen Punkten denen der Nebenwurzel vieler Gramineen z. B. des Reises (Oryza sativa) oder derjenigen von Eriophorum vaginatum.

Ganz dieselben Verhältnisse zeigte eine auf der gleichen Entwickelungsstufe stehende Knolle von Ophrys aranifera, welche genau

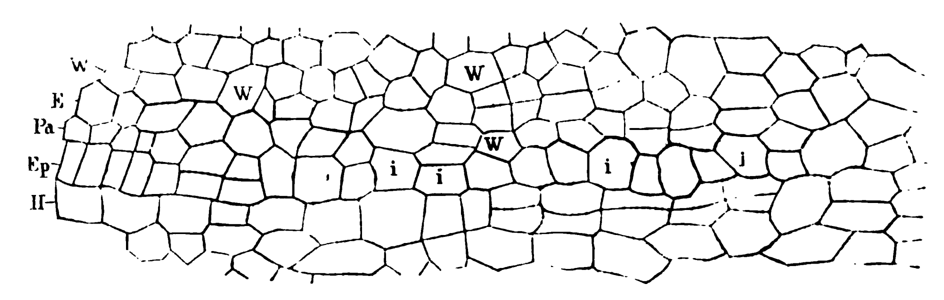
Fig. 25.



Unterer Theil einer jungen Knolle von Ophrys aranifera Huds., am 21. Novbr. gesammelt. Medianer Längsschnitt.

nach der Natur in Fig. 25 abgebildet ist. Hier sind die verschiedenen Meristemschichten noch deutlicher dargestellt. Die Knolle hatte durch Bildung eines Stieles die Schicht *P* schon durchbrochen, weshalb die letztere in der Abbildung fehlt. *s* ist die Basis des jüngsten Scheidenblattes, *st* die gestreckte Achse. Mit *H* ist die Wurzelhaube, mit *Ep* das Meristem der Epidermis, mit *Pa* das meristematische Rindenparenchym, mit *E* die Endodermisanlage, mit *W* das Meristem des Gefässcylinders bezeichnet.

Fig. 26.



Region *s* aus Fig. 24, vergrössert.

Auch hier verhalten sich die verschiedenen Regionen des Meristems wie bei den Wurzeln der Gramineen, was am besten aus der vergrösserten Abbildung der von der punktirten Linie eingeschlossenen Region *s* der Fig. 25 ersehen werden kann. Man findet dort (Fig. 26) eine breite Schicht *i*, *i*, *i*, welche sich seitlich, wie es auf der linken Seite der Figur dargestellt ist, in drei Schichten spaltet.

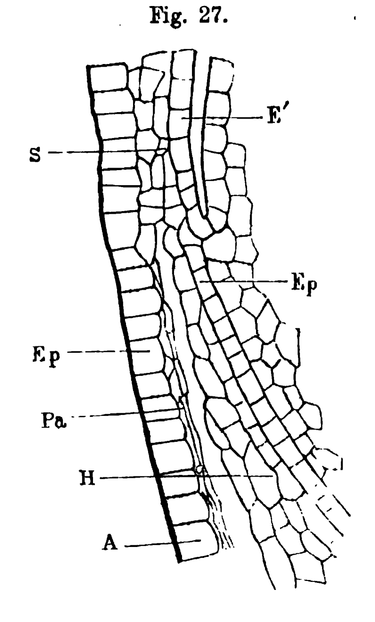
Diese Schicht ist also die gemeinsame Initialschicht für Epidermis, Rindenparenchym und Endodermis. Die Initialschicht spaltet sich zuerst in 2 Schichten; die innere Schicht wird zur Endodermis — *E* —, die äussere spaltet sich weiter in eine äussere *Ep*, die Epidermis, und eine innere *Pa* die specielle Initialschicht für das Rindenparenchym. Die Epidermis und Endodermis bleiben immer einschichtig. Die Schicht *Pa* theilt sich später bei Ophrys noch einige Male und erzeugt so die etwas breitere Rindenschicht, wie sie Fig. 25 erkennen lässt.

Das Meristem der Wurzelhaube *H* ist ganz selbstständig, wie leicht aus der Figur zu erkennen, ebenso das Meristem des Gefässcylinders, *W*.

Bei Orchis latifolia fand ich, dass sich die junge Epidermis der Wurzel (*Ep* der Fig. 24) in einer oberen Region an die Epidermis der Innenseite des ersten Scheidenblattes ansetzte, an der Unterseite (bei α) selbstverständlich frei im Parenchym der Achse endigte. Bei Ophrys schien sich die Sache anders zu verhalten.

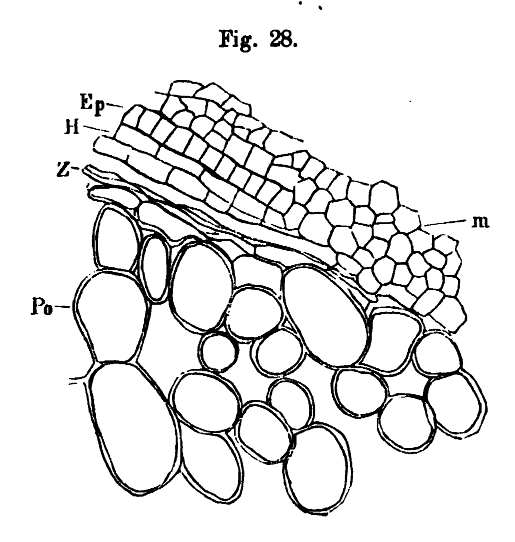
Für Orchis latifolia habe ich, hauptsächlich um zu zeigen, wie das Achsenparenchym von der jungen Wurzel zusammengedrückt wird, die Region α u. α' der Fig. 24 abgebildet. In Fig. 27 (Region α) ist also *s* die Basis des äussersten Scheidenblattes des Knöspchens, *E'* dessen Epidermis der Innenseite. *Ep* ist die Epidermis, *H* die Haube der jungen Wurzel. *A* ist die Epidermis der Achse des Knöspchens, *Pa* das zusammengedrückte Parenchym. In Fig. 28 ist *Pa* ebenfalls das ausserhalb der Wurzelhaube liegende grosszellige Parenchym der Achse, während *m* noch meristematisches Gewebe der inneren Partie der Achse des Knöspchens ist. In *s* erkennt man eine Lage von Zellen, welche durch die wachsende Wurzel zusammengedrückt wurden.

Fig. 27.



An das eben beschriebene Entwickelungsstadium der Knolle schliesst sich dasjenige des Knöll-

Fig. 28.



chens K^{III} der Fig. 15 (Orchis purpurea) an, welches ich wiederum genauer untersucht habe. Fig. 29 stellt einen Medianschnitt durch dieses Knöllchen dar. Wir haben denselben im vorigen Capitel schon bezüglich seiner gröberen Verhältnisse kennen gelernt und dazu jetzt das noch nachzutragen, was den feineren anatomischen Bau des Knöllchens betrifft.

Derselbe stimmt in allen wesentlichen Punkten noch genau mit dem der jüngeren Knöllchen von Ophrys aranifera und Orchis latifolia überein, nur sind sowohl in der Achse als in der Knollenwurzel schon Stränge gestreckter Meristemzellen, die jungen Gefässbündel, zahlreicher angelegt.

Diese Gefässbündelanlagen sind durch die schraffirten Streifen *wgf*, *mf'*, *a* etc. angedeutet. *mf* und *mf'* setzen sich an die Gefässbündel der Hauptachse an und gehören der Achse des Knöspchens zu, ebenso *a*, *a*, während *wgf* die Gefässbündelanlagen der Wurzel vorstellen. Mit Ausnahme der gedehnten Parenchymmasse *P*, der Scheidenblättchen und der äussersten Spitze der Wurzelhaube ist auch in dieser Knolle noch das ganze Gewebe meristematisch.

In der Figur 29 ist durch Schattirung der verschiedenen Partien der Stärkegehalt derselben angedeutet. Am stärkereichsten ist die Wurzelhaube *H*, am wenigsten Stärke enthält der Wurzelkörper, welcher sich durch seine Stärkearmuth von der Achse abhebt, auch da, wo sonst keine deutliche Grenze nach der Form und Grösse der Zellen zu erkennen ist.

Die Meristemschichten in der Spitze der Knollenwurzel zeigen ganz dieselbe Anordnung wie wir sie für Ophrys aranifera kennen gelernt haben. Fig. 26 kann fast genau für Orchis purpurea gelten. Nur ist die gemeinsame einfache Initialschicht für Epidermis, Rinden-

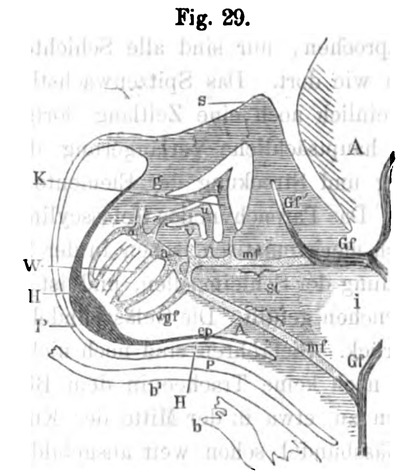
parenchym noch etwas breiter wie bei Ophrys; die Spaltung in 2 Schichten findet aber immerhin bald statt. Dagegen wird erst gegen die Basis der Wurzel zu eine einfache Schicht von Rindenparenchym erzeugt, die sich bei *ep* (Fig. 29) in das wahrscheinlich sehr früh angelegte Gewebe *A* verbreitert. Fig. 30 stellt die Region *ep* der Fig. 29 im vergrösserten Maassstabe dar. Die Zellen der Wurzelhaube sind mit *H* bezeichnet. An die Wurzelhaube schliesst sich die junge Epidermis *Ep* an, dann folgt eine Lage von Parenchymzellen *Pa*, schliesslich die junge Endodermis *E*. *p* ist das Meristem des Gefässcylinder der Wurzel (das Plerom).

Um über die Weiterentwickelung der Knollenwurzel völlig ins Klare zu kommen, genügt es, wenn wir die Knolle in dem Stadium wiederum untersuchen, in welchem sich die Knolle K^{III}, Fig. 18 befindet.

Untersuchen wir diese Knolle, so zeigt es sich, dass die Knollenwurzel, also der knollenförmig angeschwollene Theil (*W* der Fig. 18 der Knolle), wie jede andere Wurzel ihre Gewebe in acropetaler Folge entwickelt und ausbildet.

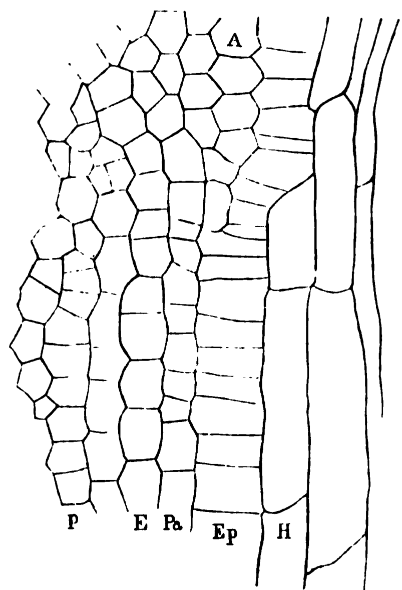
Die äusserste Spitze besitzt der Hauptsache nach noch

Fig. 29.



Medianer Längsschnitt durch die junge Knolle K^{III} der Figur 15 *A*, 10fach vergrössert. Pflanze vom 2./11. 1884. *W* Wurzel, *i* bis *v* Achse, *s* äusserstes Scheidenblatt des Knöspchens, *H*. Wurzelhaube. *b'* Deckblatt des Knöspchens *K*.

Fig. 30.

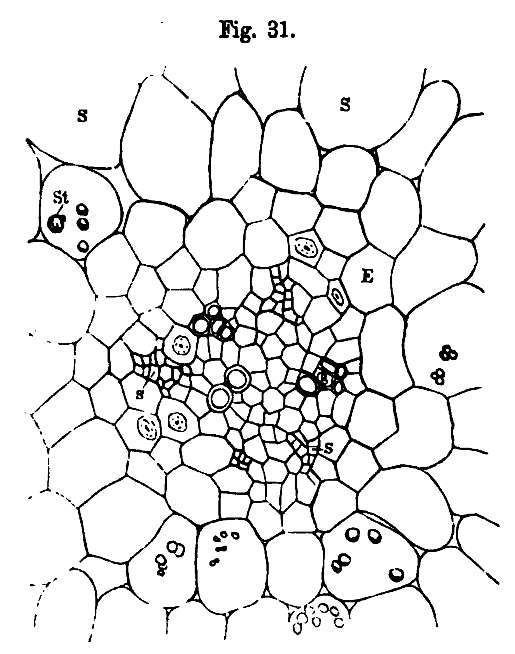


Partie *ep* aus dem medianen Längsschnitt der Knolle, welche in Fig. 29 abgebildet ist.

denselben Bau, wie die Spitze der jungen Knolle, die wir eben besprochen, nur sind alle Schichten noch mehr in die Breite gezogen wie dort. Das Spitzenwachsthum der Knollenwurzel hat augenscheinlich noch eine Zeitlang fortgedauert, doch ist, wie es scheint, die hauptsächliche Verlängerung der Knolle durch intercalare Theilung und Streckung der Elemente zustande gekommen.

Das Parenchym des Gefässcylinders ist nur in der äussersten Spitze noch meristematisch, schon in der Region *d* (Fig. 18) beginnt die Ausbildung der Schleimzellen, und ist das Parenchym mit kleinen Stärkekörnchen gefüllt. Die Gefässbündel sind in Region *d* noch ziemlich weit zurück. Siebröhren sind noch nicht aufzufinden. Selbst in Region *c* ist noch keine Trachee in dem Bündelmeristem zu erkennen. Nach oben zu, etwa in der Mitte der Knolle bei *b*, findet man dagegen die Gefässbündel schon weit ausgebildet, die Schleimzellen mit Schleim gefüllt, die Parenchymzellen mit grösseren Stärkekörnchen versehen. Jedoch sind auch hier alle diese Elemente durchaus nicht ausgewachsen. Die Schleimzellen haben etwa den halben Durchmesser, den sie im ausgewachsenen Zustande besitzen.

Fig. 31.



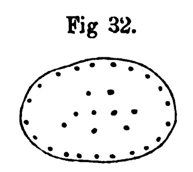
Radiales Gefässbündel aus der Region *b* der Wurzel der Knolle K^{III} Fig. 18. 126fach vergrössert. — *E* Endodermis. — *g* Gefässstrang. — *s* Siebröhrenstrang. — *S* Schleimzelle.

Ein Gefässbündel aus der Region *b* ist in Fig. 31 abgebildet. *g* sind die Gefässgruppen derselben, *s* die Siebstränge; *E* ist die Endodermis, auf welche wir später noch zurückkommen werden. In einzelnen Zellen habe ich einige Stärkekörner *St* abgebildet, um die Grösse der letzteren zu veranschaulichen. Mit *S* sind die Schleimzellen bezeichnt.

Die Anordnung und Anzahl der Gefässbündel auf dem Querschnitte

durch die Mitte der Knolle, bei *b*, lässt die Skizze Fig. 32 erkennen. Wir zählen hier auf dem Querschnitte nur 30 Gefässbündel. Die grösste Anzahl derselben ist gleichmässig dem Rande der Knolle eingelagert.

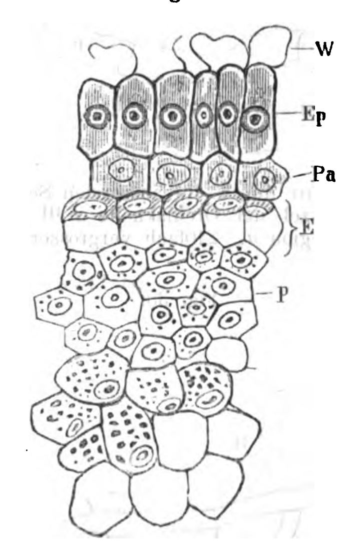
Fig 32.



Querschnitt durch die Region *b* der Knolle K^{III}, Fig. 18.

Die Wurzelhaube ist nur noch an der Spitze erhalten. Schon bei *c* ist sie fast ganz zerstört. Ein Schnitt durch die äusseren Schichten der Wurzel der Knolle aus der Region *d* ist in Fig. 33 abgebildet. *W* bezeichnet die Reste der Wurzelhaubenelemente. *Ep* sind die jungen, von Plasma völlig erfüllten Zellen der Epidermis. *Pa* ist das einschichtige Wurzelparenchym. Das Plasma der Endodermiszellen *E* lag in allen Fällen, welche ich beobachtete, fast ganz einseitig der Aussenwand der Epidermis an. Allerdings habe ich dieses Verhältniss nur an mit Alkohol gehärtetem Materiale untersucht.

Fig. 33.



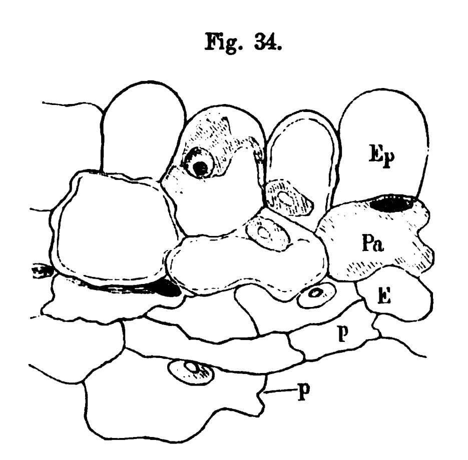
Querschnitt durch die äussersten Schichten der Wurzelspitze der Orchisknolle unterhalb der Region *d* der Fig. 18. Vergrösserung 240fach.

Hinter der Endodermis folgt das Parenchym des Gefässcylinders *p*, welches Stärke enthält.

Wie sich das Aussehen der Epidermis und der darunter liegenden Schichten in den höher liegenden Regionen der Knolle ausnimmt, ist in Fig. 34 abgebildet.

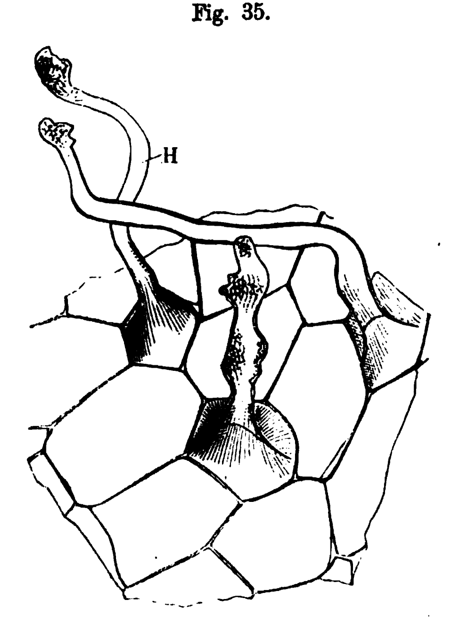
Die Vergrösserung ist die gleiche wie bei Fig. 33. Man sieht, dass die Epidermiszellen zu kurzen Papillen ausgewachsen sind. An anderen Stellen sind diese Haare schon 4—6mal länger. Das Rindenparenchym *Pa* ist unregelmässig verzerrt, ebenso die Endodermis *E*; alle Schichten sind aber noch vorhanden. An der älteren

Fig. 34.



Querschnitt durch die äussersten Schichten der Wurzel der Orchisknolle K^{III} Fig. 18 Region *a*. 240fach vergrössert.

Fig. 35.



Ein Stück von der Epidermis der Knolle K^{III}, Fig. 19 vom obersten Theil der Wurzel. Vergrösserung 240fach.

Knolle vom 30. April (Fig. 19) findet man die Haare der Epidermis zu langen Schläuchen ausgewachsen, Parenchymschicht und Epidermis überall noch völlig erhalten, nur verzerrt. Fig. 35 zeigt einige der Epidermiszellen der Knolle mit den Wurzelhaaren *H*. Man erkennt, dass dieselben durch Anwachsen an Bodentheilchen dieselbe Verbreitung zeigen, wie sie typischen Wurzelhaaren unter diesen Umständen eigen ist. Die Figur ist bei derselben Vergrösserung gezeichnet, wie die Figuren 33 und 34, und es ist deshalb aus diesen Zeichnungen ersichtlich, dass eine Vergrösserung der Epidermiselemente eintritt, und dass wohl keine weiteren Theilungen der Epidermiszellen, welche im Stadium der Fig. 33 vorhanden waren, erfolgt ist.

Ebenso scheint es sich mit der Endodermis und dem Rindenparenchym zu verhalten; höchstwahrscheinlich wachsen alle Zellen der oberen Region der Knolle überhaupt von jetzt ab nur noch, ohne sich weiter zu theilen.

b. Bau der ausgewachsenen Knolle.

Die ausgewachsene Knolle besteht zum allergrössten Theile aus der ungemein verdickten Wurzel, also der Knollenwurzel, auf deren Gipfel das ganz kleine Knöspchen sitzt, zu denen einige der Knospenachse angehörige, theilweise anastomosirende Gefässbündel führen, welche sich am Gipfel der Knospe flach ausbreiten und an welche sich die Gefässbündel der Knollenwurzel anschliessen. An allen Theilen der ausgewachsenen, oft 3 cm dicken Knollenwurzel finden wir die Rinde vollkommen erhalten, dagegen ist die Wurzelhaube überall abgestossen. Selbst an der Spitze der Knolle findet man eine vollkommen geschlossene Epidermis, während die Haube fehlt und keine Andeutung des Vegetationspunktes mehr vorhanden ist.

Die Rinde besteht auch hier noch, wie Fig. 36 zeigt, aus drei Schichten, der Epidermis *Ep* mit den grossen Wurzelhaaren *H*, dem Rindenparenchym *Pa* und der Endodermis *E*. Epidermis und Endodermis besitzen Wände, welche sich nicht in concentrirter Schwefelsäure lösen und sich mit Jod und Schwefelsäure braun färben. Die Radialwände der Endodermis zeigen meist deutliche Wellung.

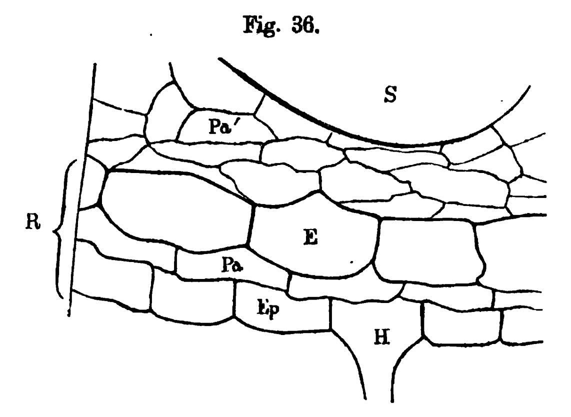
Der von der Rinde eingeschlossene Gefässcylinder macht die Hauptmasse der ganzen Knollenwurzel aus. Die äusserste Region des Gefässcylinders besteht aus meist zusammengefallenem, stärkearmen Parenchym *Pa'* (Fig. 36), welches bald nach innen zu in mit Stärke dicht erfülltes Parenchym übergeht. In der Peripherie des Gefässcylinders liegen ferner meist Schleimzellen, welche relativ grosse Bündel nadelförmiger Oxalatkrystalle enthalten (diese letzteren werden, im Gegensatz zu denen der central liegenden Schleimzellen, später nicht gelöst).

Der ganze übrige Theil des Gefässcylinders wird aus stärkehaltigem Parenchym, aus sehr grossen Schleimzellen und den Gefässbündeln gebildet, welche das aus beiden Elementen bestehende Gewebe durchziehen.

Die Gefässbündel der Knolle und ihr Verlauf sollen zuerst besprochen werden.

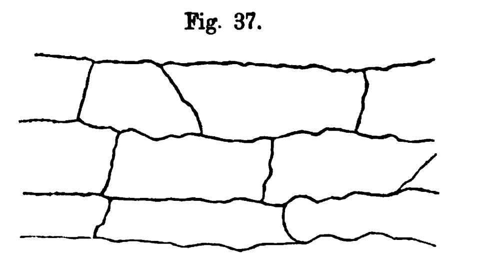
Die Gefässbündel besitzen alle in den wesentlichen Punkten den Bau des in Fig. 31 abgebildeten Bündels, nur sind die Tracheenstränge hier und da aus einer grösseren Anzahl von Tracheen zusammengesetzt und die Parenchymzellen etwas grösser geworden. Die Gefässbündel der ausgewachsenen Knolle sind also alle, aller-

Fig. 36.



Querschnitt durch die Rinde der ausgewachsenen Orchisknolle. — *E* Endodermis, *Pa* Rindenparenchym, *Ep* Epidermis, *H* Basis eines abgeschnittenen Haares, *S* Schleimzelle. 120fach vergrössert.

Fig. 37.



Endodermis der Gefässbündel, von der Fläche gesehen; 180fach vergrössert.

dings mehr oder weniger regelmässig, radial gebaut, wie das einzelne Bündel normaler monocotyledoner Wurzeln. Die Bündel sind häufig diarch, besitzen dann also nur 2 Siebstränge und 2 Tracheenstränge, werden aber auch nicht selten triarch und tetrarch. Die Tracheen der Tracheenstränge sind einfache Spiral- und Netzgefässe. Die Siebröhren der Siebröhrenstränge besitzen wenig geneigte Zwischenwände. Jedes Bündel ist umgeben von einer dünnwandigen, einfach gebauten Endodermis, von welcher ein Stück, von der Fläche aus gesehen, in Fig. 37 dargestellt ist. Im Querschnitt sind die Zellen der Endodermis in Fig. 31, *E* gezeichnet.

Der Verlauf der Gefässbündel in der Knolle ist ein sehr einfacher und ergiebt sich schon theilweise aus dem früher Gesagten. Dicht unter dem Laubknöspchen der Knolle, also an deren Gipfel, findet sich ein flach ausgebreitetes Netz von anastomosirenden Gefässbündeln, an welche sich die kleinen noch wenig entwickelten Gefässbündel, welche in die Blättchen der Knospe eintreten (etwa 3 Stück) direct ansetzen. Ausserdem steht mit diesem Netze die von dem Knollenstiel eintretenden Gefässbündel in Verbindung. Diese treten etwa zu 10 an der Basis der Knospenachse ein und

zeigen dort und theilweise auch während ihres weiteren Verlaufs eine unregelmässige Anordnung des Phloëm- und Xylemtheiles; theilweise erscheinen sie fast concentrisch, theilweise bicollateral, wesentlich unregelmässig, collateral, ähnlich wie in den Rhizomen von Epipactis, Listera etc. Unten setzen sich an das Netz ferner die 25—30 Gefässbündel an, welche die Knolle durchziehen.

Die meisten derselben biegen im flachen Bogen dicht unter der Knollenoberfläche sofort nach aussen aus und laufen in der Peripherie der Knolle hinab, eine kleinere Anzahl durchziehen den mittleren Theil der Knolle.

Die in der Peripherie verlaufenden legen sich in der unteren Hälfte der Knolle theilweise und successive aneinander an, so dass nur relativ wenige, etwa 5—10 Bündelenden, sich unten in der Spitze vereinigen.

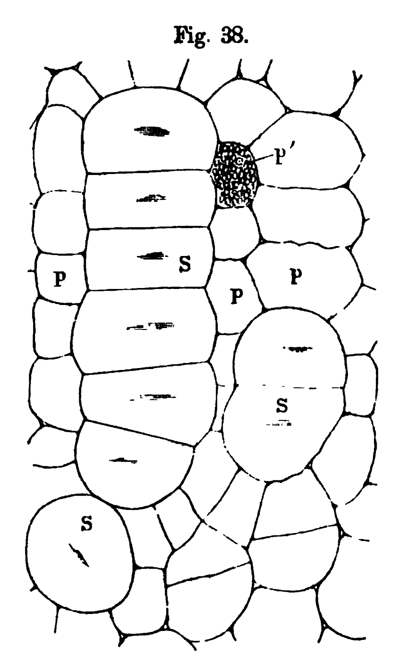
Auch die im Inneren des Cylinders verlaufenden Bündel setzen sich theilweise aneinander an, und die am weitesten hinab verlaufenden vereinigen sich in der Spitze ebenfalls mit den peripherischen Bündeln.

Die Schleimzellen der ausgewachsenen Knollen nehmen weitaus den grössten Raum des Gefässcylinders ein. Ihr Durchmesser beträgt 0,2 — 0,7 mm. Sie zeigen in ihrer Anordnung zuerst eine Beziehung zu den Gefässbündeln. Auf dem Querschnitt ist jedes Bündel von 5—8 der grossen Schleimzellen strahlenartig umgeben; die übrigen Schleimzellen sind dann ziemlich gleichmässig über den Querschnitt vertheilt. Bei kräftigen Knollen liegen sie dabei so nahe aneinander, dass ihre Querschnitte die weiten Maschen eines Netzes zu bilden scheinen, dessen Fäden von den kleineren Parenchymzellen gebildet werden.

Auf dem Querschnitte der Knolle erblickt man nicht gerade selten, dass sich zwei Schleimzellen mit breiter Wandfläche direct berühren, und nur durch eine äusserst dünne Cellulosemembran geschieden sind; viel häufiger sieht man im Längsschnitt der Knolle Reihen von 2, 3, ja 6 Schleimzellen liegen. In Fig. 38 ist eine besonders lange Reihe abgebildet.

Die Wände der Schleimzellen bestehen aus Cellulose und sind mit feinen punktförmigen Tüpfeln versehen, ähnlich denen der Parenchymzellen. Die Schleimzellen sind mit einer stark lichtbrechenden Schleimmasse angefüllt, in deren Centrum meist, aber nicht

Fig. 38.



Längsschnitt durch den parenchymatischen Theil der Knollenmitte. — *S* Schleimzellen mit Schleim gefüllt, aber durchschnitten. — *p* Parenchymzellwände. — *p'* Eine noch mit Stärke gefüllte intacte Parenchymzelle.

immer, ein sehr kleines Rhaphidenbündel liegt. Da die Schleimzellen für uns von grösserem Interesse sind, so soll ein besonderes Capitel von denselben handeln, auf welches ich verweise.

Die Parenchymzellen füllen den übrigen Raum des Gefässcylinders aus. Jedes Gefässbündel ist umgeben von einer Scheide kleiner Parenchymzellen. Wie es scheint, grenzt keine Schleimzelle direct mit breiter Fläche an die Endodermis; hier und da tritt eine Schleimzelle jedoch ganz dicht heran.

Grössere Parenchymzellen füllen den übrigen Raum aus. Alle Parenchymzellen enthalten Stärkekörner.

Die grösseren Stärkekörner sind meist eiförmig und zeigen nur eine sehr schwache Schichtung.

(Schluss folgt.)

Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Halle.

a) Ueber californischen Wein in Rücksicht auf seine Verwendbarkeit zu arzeneilichen Gebrauch.

Von Georg Baumert.

Während des verflossenen Jahres hatte ich Veranlassung californische Originalweine zu untersuchen und benutzte diese Gelegenheit zu einer monographischen Bearbeitung dieser uns fast noch gänzlich unbekannten Klasse von Wein.

Die von mir analysirten Weine stammten aus San Francisco. Herr Dr. F. Heyer, Docent für Gartenbau an hiesiger Universität, der im vorigen Jahre im Auftrage des kgl. preussischen Landwirthschafts-Ministeriums Nordamerika bereiste, hatte die betreffenden Weinproben einer der angesehensten Weinfirmen der genannten Stadt entnommen. Zwei weitere californische Originalweine verdankte ich für meine Untersuchungen Herrn Kaufmann C. H. Wentscher in Hamburg, welcher in directer Geschäftsverbindung mit den vereinigten Staaten von N.-A. steht.

Indem ich mir gestatte auf meine erwähnte Arbeit[1] über californischen Wein hinzuweisen, beschränke ich mich an dieser Stelle auf die andern Orts nur flüchtig angedeutete Frage nach der möglichen Verwendbarkeit californischen Weines zu arzeneilichen Gebrauch.

Diese Frage scheint mir nämlich — abgesehen von dem allgemeinen Interesse, welches sie vielleicht beanspruchen darf — auch nicht ohne praktische Bedeutung zu sein, da, wie mir privatim mitgetheilt wurde, californischer Wein in einer deutschen Grossstadt an Stelle des sonst für medicinische Zwecke gebräuchlichen spanischen Weines ärztlicherseits bereits angewendet worden ist. Ich habe indessen nicht ermitteln können, ob dies nach vorgängiger genauster chemischer Prüfung oder in leichtfertiger Weise nur auf Grund einer rein äusserlichen Beurtheilung dieser ganz fremden Weine geschehen ist.

Die Ph. G. II. lässt für arzeneilichen Gebrauch „deutsche und ausländische, weisse und rothe, namentlich auch süsse Weine“ zu.

Was die Durchschnittszusammensetzung derartiger Weine anbelangt, so hat E. Schmidt[2] dafür Anhaltspunkte gegeben; diesen, gewissermaassen typischen, Analysen stelle ich nachfolgend die betreffenden Zahlen[3] aus meinen Untersuchungen gegenüber:

---

1) Vergl. Heft 1, Bd. XXXIII, von Nobbe's Landwirthschaftlichen Versuchsstationen; als Separatabdruck aus dieser Zeitschrift auch selbstständig bei Parey in Berlin erschienen.

2) Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie. Bd. II. 163/64.

3) In meiner vorläufigen Mittheilung (s. Zeitschrift für Naturwissenschaften. Heft V. Halle 1885) weichen einige Zahlen von den obigen etwas ab. Diese Abweichungen erklären sich dadurch, dass an Stelle früherer Einzelbestimmungen nachmals Mittelwerthe traten. Dasselbe gilt auch für die folgenden Analysen.

	Durchschnittszusammensetzung für gewöhnlichen Roth- und Weisswein	Nachbenannte californische Weine enthalten in 100 ccm bei 15° C.		
		(weiss) Riesling	(weiss) Gutedel	(roth) Burgundy
	Procent	g	g	g
Extract	2—3	1,86	2,00	2,83
Alkohol	9—10 Vol-Proc. 7—8 Gew.-Proc.	— 10,06	— 10,14	— 9,30
Traubenzucker . .	0,15—0,20	—	—	—
Glycerin	0,6—0,8	0,81	0,78	0,81
Säure	0,5—0,6	0,59	0,63	0,67
Asche	etwa 0,2	0,19	0,20	0,29
Phosphorsäure . .	0,02—0,025	—	0,02	—
Schwefelsäure . .	0,02—0,03	0,05	0,03	0,03
Spec. Gewicht . .	0,9950—0,9960	0,9911	0,9918	0,9959
Polarisation (Wild)	höchstens + 0°,3	± 0	± 0	± 0

Eine Vergleichung vorstehender Zahlen zeigt, dass die drei californischen Weine erheblich stärker sind, als diejenigen, deren Durchschnittszusammensetzung in der ersten Columne angegeben ist. Der Saft der californischen Traube ist zuckerreicher und vollständig vergohren (s. Traubenzucker).

Als Süsswein hatte die Ph. G. I. Xereswein oder Sherry (vinum Xerense) aufgenommen und verstand wohl darunter im weiteren Sinne spanischen Wein überhaupt, sofern derselbe von sherryartigem Charakter war. Für derartigen Wein zu arzeneilichen Gebrauche giebt E. Schmidt (l. c.) nachstehende Durchschnittszusammensetzung an, welcher ich meine Analyse des California Sherry, soweit dieselbe hier in Betracht kommt, gegenüberstelle.

	Vinum Xerense	California Sherry
	Procent	g in 100 ccm
Extract	3,6—3,8	5,53
Alkohol	20—21 Vol.-Proc.	—
Traubenzucker	16—17 Gew.-Proc. 1,5—1,8	14,67 3,12
Glycerin	0,5—0,6	0,82
Säure	0,43—0,45	0,44
Asche	0,48—0,50	0,33
Spec. Gewicht	0,994—0,996	0,9995

Der californische Sherry ist demnach schwächer, aber süsser und auch sonst opulenter als die Weine, welche uns gewöhnlich im Handel als Sherry entgegentreten. Er kann als einer der besten Repräsentanten dieser Art von Weinen bezeichnet werden.

Die ed. II. der Ph. G. gestattet der Anwendung von Süssweinen einen weiteren Spielraum; deshalb theile ich hier auch noch einige weitere Zahlen mit, welche sich auf notorische Süssweine Californiens beziehen.

100 ccm nachbenannter Weine enthalten bei 15 ° C.:

	Muscat		Angelica (weiss)	Portwein (roth)
	a	b		
	g	g	g	g
Extract	16,72	18,71	18,79	12,17
Alkohol	16,49	14,09	15,03	14,81
Glycerin	0,88	1,52	0,69	0,49
Zucker	13,57	15,08	16,66	9,70
Säure	0,35	0,37	0,31	0,29
Asche	0,33	0,30	0,26	0,25
Spec. Gewicht	1,0398	1,0521	1,0476	1,0255

Besonders hervorheben möchte ich wegen ihrer vorzüglichen Qualität den Muscat- und den Portwein, welche, wie die californischen Weine überhaupt, ausserdem die angenehme Eigenschaft ausserordentlicher Billigkeit besitzen, sodass sie trotz des hohen Einfuhrzolles im deutschen Reiche immer noch billiger zu stehen kommen, als die gleichartigen und gleichnamigen, aber meist minder guten Weine anderer Länder in unseren hiesigen Weinhandlungen.

Den Forderungen der Ph. G. genügt es jedoch nicht, dass der Wein, welcher arzeneiliche Verwendung finden soll, ein guter „Wein" sei; sie verlangt mit Recht (vinum generosum, ed. I.) „Weine, sämmtlich aus dem Safte der Weintraube" (ed. II), kurz Producte aus Traubensaft, die wir jetzt als „Naturweine" ansprechen.

Andern Orts habe ich an der Hand der bekannten, von der betreffenden Commission im kaiserlichen Gesundheitsamte seiner Zeit aufgestellten „Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Weine" ein möglichst gründliches Urtheil über die seither analysirten (ca. 70) californischen Weine zu gewinnen versucht und bin u. A. zu dem Schluss gekommen, dass dieselben ungeachtet ihrer sonstigen guten, zum Theil

vorzüglichen Eigenschaften den an Naturweine zu stellenden Anforderungen nicht entsprechen; deshalb sind sie von arzeneilicher Anwendung auszuschliessen.

Es darf freilich nicht verschwiegen werden, dass die von mir an den californischen Weinen entdeckten Schattenseiten derartige sind, dass sie sich leicht vermeiden lassen. So rühren z. B. Spuren von schwefliger Säure, die in einzelnen Weinen nachgewiesen wurden, sicherlich nur von einer mangelhaften Reinigung der geschwefelten Fässer her. Medicinalweine aber dürfen nach § 5 b der Abmachungen [1] der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie keine schweflige Säure enthalten. Ein weiterer zu rügender Uebelstand ist der, dass californischer Wein, soweit mir bekannt, durchgängig minimale Spuren von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe (Cu, Pb oder Sn) enthält. Diese Metalle stammen natürlich aus Geräthschaften und Gefässen, mit denen der Wein während seiner Bereitung und Aufbewahrung in Berührung kommt.

Dem bis jetzt constatirten Schwefelsäuregehalt zu Folge scheinen das Gypsen und ähnliche Verbesserungsmethoden in der californischen Weinindustrie nicht Eingang gefunden zu haben; unter den von mir analysirten notorischen Originalweinen befindet sich wenigstens keiner, welcher in 100 ccm mehr als 0,057 g SO^3 enthält, während nach den mehrfach erwähnten Commissionsbeschlüssen im kaiserlichen Gesundheitsamte nur „Weine, welche mehr als 0,092 g SO^3 (entsprechend 0,2 g K^2SO^4) in 100 ccm enthalten, als solche zu bezeichnen sind, welche durch Verwendung von Gyps oder auf andere Weise zu reich an Schwefelsäure geworden sind.“ Die freie Vereinigung von bayrischen Vertretern der angewandten Chemie (l. c.) hat für Medicinalweine den Maximalgehalt an Schwefelsäure auf die einem Gramm Kaliumsulfat pro Liter äquivalente Menge (also 0,045 g SO^3 pro 100 ccm) herabgesetzt. Die im Reichsgesundheitsamte versammelt gewesenen Chemiker haben indessen von diesem und den übrigen bezüglich der Medicinalweine in Bayern gefassten Beschlüssen vorläufig nur Kenntniss genommen und es für wünschenswerth erachtet, dass diese Frage einheitlich geregelt werde.

Einen directen Verstoss gegen unser Reichsgesetz betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln etc. habe ich nur beim Burgundy

1) Vergl. Vereinbarungen etc. der freien Vereinigung von bayr. Vertretern der angewandten Chemie; herausgegeben von Hilger, p. 158.

(Analyse s. oben) nachzuweisen vermocht, sofern derselbe als ein Rothwein charakterisirt wurde, dessen Farbe man durch Fuchsin S. (Rosanilinsulfosäure bezüglich deren Natriumsalz) einen feurigen Glanz verliehen hatte. In Amerika wird nämlich, wie mir Herr Dr. Heyer mittheilte, der Rothwein in erster Linie nach der Farbe gehandelt.

Während die erwähnten Uebelstände sich sehr leicht vermeiden lassen, ohne dass die californische Weinindustrie, der ein sehr gutes Material an Trauben zur Verfügung steht, genöthigt wäre, tiefer eingreifende Modifikationen bezüglich der Bereitungsmethoden vorzunehmen, ist es möglicherweise eine berechtigte, d. h. in den Bodenverhältnissen begründete Eigenthümlichkeit californischer Weine, dass sie, wenn auch nicht alle, so doch theilweise Borsäure enthalten. Ich habe mich a. a. O. ausführlicher hierüber ausgelassen und brauche daher an dieser Stelle nicht darauf zurückzukommen. Ueber die physiologischen Wirkungen der Borsäure aber sind die Acten noch nicht geschlossen. Wie die Dinge jetzt liegen, würde borsäurehaltiger Wein zu arzeneilicher Anwendung nicht zugelassen werden, weil wir Borsäure nur als Conservirungsmittel, nicht aber als unter Umständen normalen Bestandtheil des Weines kennen. Sowie aber im Weine ein Stoff gefunden wird, welcher nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kentnisse kein normaler Bestandtheil des Weines ist, so scheidet dieser aus der Gruppe „Naturweine“ aus und hört damit auch auf Medicinalwein zu sein.

Können dem Gesagten zu Folge californische Weine auch keinen Anspruch darauf machen, Naturweine oder Medicinalweine zu sein, was sie, beiläufig bemerkt, auch nicht thun, so sind sie doch andererseits auch weit entfernt, Kunstweine zu sein. Ihrer Abstammung nach sind sie keine Amerikaner, sondern Europäer; sie wachsen auf Reben, deren Wurzel amerikanisch, deren Edelreis dagegen unserem einheimischen Weinstock entnommen ist. Darin liegt der durchgreifende Unterschied zwischen californischen und amerikanischen [1] Weinen, welche letzteren ausschliesslich auf der amerikanischen Rebe gewachsen, während erstere unseren einheimischen Weinen stammverwandt sind.

---

1) d. h. im Osten der Vereinigten Staaten von Nordamerika angebauten Weinen.

b) Notiz über californischen „Grape Brandy".

Von Georg Baumert.

Bei dem ausgedehnten Schwindel, welcher auf dem Gebiete der Spirituosen herrscht, ist es mitunter gar nicht leicht, einen wirklich normalen Cognac zu finden, ein Uebelstand, der sich auch in pharmaceutischen Kreisen nicht selten fühlbar macht. Ich habe mir deshalb eine Probe „Grape Brandy", welche Herr Dr. Heyer gleichzeitig mit den in der vorigen Mittheilung erwähnten Weinen aus San Francisco mitgebracht und mir zur Prüfung übergeben hatte, darauf hin angesehen, ob dieser Branntwein die Eigenschaften besitzt, welche die Pharm. Germ. von Spiritus vini Cognac verlangt.

„Grape Brandy" documentirt schon durch seine angenehme Blume ganz unzweideutig seine Abkunft von californischem Wein, ist also in der That, wie sein Name sagt, Traubenbranntwein. In seinen äusseren Eigenschaften entspricht er vollständig den Anforderungen, welche die Ph. G. an Cognac stellt: er ist, wie schon bemerkt, ein Destillationsproduct des Weines und stellt eine klare, gelbe Flüssigkeit von angenehmem geistigen Geruch und Geschmacke dar. Im Destillate war weder Fuselöl noch Säure nachzuweisen; der Gehalt an letzterer beträgt im Ganzen (auf Essigsäure berechnet) 0,0312 g pro 100 ccm. Dagegen zeigt sich schon im specifischen Gewicht des „Grape Brandy" eine Abweichung von den Forderungen der Ph. G. Letztere verlangt für Spiritus vini Cognac ein spec. Gewicht von 0,920—0,924, dasjenige des „Grape Brandy" ist jedoch höher und beträgt 0,9352 bei 15° C. Da der Extractgehalt nur 0,15 g pro 100 ccm beträgt, so ist das höhere spec. Gewicht des californischen Branntweins bedingt durch einen geringeren Alkoholgehalt. Während Cognac für arzeneilichen Gebrauch 46—50 Gewichtsproc. Alkohol enthalten soll, fand ich im Grape Brandy pro 100 ccm nur 38,36 g im Mittel. Ein angenehmer und milder Geschmack zeichnet den untersuchten Grape Brandy auf das vortheilhafteste vor der Mehrzahl derartiger Spirituosen aus. Der Preis ist ein sehr mässiger.

Ueber Lanolin.

Von Dr. G. Vulpius.

Im Vordergrunde des pharmaceutischen Interesses stehen heute neben Anderem das Lanolin und die damit hergestellten Salben. Wer möchte jetzt schon darüber entscheiden, ob sich das Wollfett und die

verschiedenen Arten seiner Zubereitungen immer fester im Arzneischatz einbürgern, oder ob sie wie Glycerin, Glycerinsalbe, Vaselin und Paraffinsalbe wenigstens einen Theil der ihnen anfänglich entgegengebrachten Gunst wieder verlieren werden. Es wird das eben in letzter Instanz von den Beobachtungen der Aerzte über die Heilwirkung des Lanolins abhängen. Inzwischen erübrigt dem Apotheker nur, die pharmaceutisch in Betracht kommenden Eigenschaften des neu eingeführten Körpers zu ermitteln und zu vergleichen. Die Zusammensetzung des Wollfettes aus den Cholesterin- und Iso-Cholesterinäthern der Fettsäuren darf als bekannt vorausgesetzt werden, da hierüber in den letzten Monaten alle Fachzeitschriften mehr oder minder eingehend berichtet haben.

Wie bei manchen anderen Novitäten, so hat sich der Patentstreit auch an die Fersen des Lanolins geheftet und im Zusammenhange damit taucht natürlich die Angabe auf, dass nur die eine oder die andere Fabrik das wirklich ächte Präparat liefere. Dem sei nun wie ihm wolle, für den Apotheker wird es nur darauf ankommen, festzustellen, ob zwischen den von verschiedener Seite gelieferten Lanolinsorten erhebliche physikalische oder chemische Unterschiede vorhanden sind oder nicht. Um hierüber Klarheit zu gewinnen, wurden von denjenigen deutschen Firmen, welche Wollfettpräparate eigener Fabrikation in den Fachblättern empfehlen, Muster erbeten und von denselben bereitwilligst überlassen. Diese Proben dienten zu den nachstehenden Versuchen, welche zum Theil an der Hand derjenigen Angaben vorgenommen wurden, die eine Lanolinfabrik selbst zum Zwecke der Charakterisirung eines guten Lanolins veröffentlicht hat. Von einer Nennung der Bezugsquelle der einzelnen Lanolinsorten wird mit Absicht Umgang genommen werden, um jede Möglichkeit einer Verwerthung dieser Zeilen zu Reklamezwecken vorweg auszuschliessen.

Sämmtliche Proben zeigten beim Eintreffen an der Oberfläche eine lebhaft bräunlich-gelbe Farbe, welche sich jedoch nur auf die Dicke eines dünnen Häutchens beschränkte, während die innere Masse licht grauweiss gefärbt und in der Consistenz am meisten einer Butter bei heissem Sommerwetter oder einer steifen Glycerinsalbe zu vergleichen war. Wird die äussere Schicht an irgend einer Stelle entfernt, so nimmt der blossgelegte Theil schon nach einer Stunde wieder eine dunklere gelbbraune Färbung an, welche durch ein Abdunsten des dem Lanolin beigemengten Wassers verursacht

wird. Diese Eigenschaft des Lanolins, durch Wasserverlust an der Oberfläche seine Farbe rasch und erheblich zu ändern, ist ohne Frage sehr unerwünscht, denn sie muss den Empfänger einer Lanolinsalbe zu dem Glauben verleiten, dass die dunkler gewordenen Theile einer wesentlichen Veränderung anheimgefallen, also verdorben seien. Wer da weiss, wie viele unangenehme Auseinandersetzungen zwischen Arzt, Apotheker und Publikum ein ähnliches Verhalten von Bleisalbe oder nach alter Vorschrift bereiteter Jodkaliumsalbe schon hervorgerufen hat, der kann diese Eigenschaft des Lanolins nur bedauern.

Sowohl in Betreff dieses Farbwechsels, als auch bezüglich des zwar nicht starken, aber in seiner Art wenig einnehmenden Geruches war zwischen den einzelnen Lanolinsorten kein Unterschied wahrzunehmen. Auch die Consistenz zeigte nur äusserst geringe Schwankungen, indem eine der vorliegenden Proben um etwas weniges weicher erschien, als die anderen. Uebrigens wurden sie alle mit fortschreitendem Wasserverlust erheblich fester.

Für sich im Wasserbade erwärmt, trennt sich das Lanolin alsbald[1] in einen obenaufschwimmenden, zähen, hellergefärbten, emulsionsartigen, wasserhaltigen Schaum und in ein darunter befindliches, im geschmolzenen Zustande im auffallenden Lichte dunkelbraun, im durchfallenden rothbraun erscheinendes Fett, welches beim Erkalten zu einer gelbbraunen, in dünneren Schichten durchscheinenden Masse erstarrt. Diese Eigenthümlichkeit der Trennung in zwei heterogene, missfarbige Schichten ist es wohl, welche eine producirende Firma veranlasst hat, vor zu starkem Erwärmen des Lanolins beim Mischen mit anderen Substanzen zu warnen, denn eine solche Trennung ist weder der Beimengung anderer Stoffe günstig, noch fürs Auge erfreulich.

Ein ähnliches Verhalten wird beobachtet, wenn das Lanolin in einer Schale mit seinem fünffachen Gewicht Wasser im Dampfbad erwärmt wird. Jedoch verschwindet hierbei der Schaum innerhalb einer Frist, welche bei Verwendung von 10 g Lanolin für die einzelnen Sorten zwischen $^1/_4$ und $^1/_2$ Stunde schwankt. Von da ab erscheint das Wollfett als gelbe, durchsichtige Schicht auf dem Wasser schwimmend und kann nach dem Erkalten als feste, etwas durchscheinende Scheibe von der beiläufigen Consistenz einer nicht agitirten Wachssalbe abgenommen werden. Ihr Gewicht wechselte nach mehrstündigem Erwärmen im Wasserbade und schliesslichem Erhitzen

auf 110° zwischen 71 und 73 Proc. des verwendeten Lanolins, also innerhalb ziemlich enger Grenzen, somit betrug der Wassergehalt 27—29 Proc. Diese Beimengung von Wasser ist es, welche nicht nur dem Wollfett durch seine Beimischung, die jedenfalls unter lebhaftem Agitiren erfolgt, eine geschmeidige, zur unmittelbaren Verwendung geeignet machende Consistenz, sondern auch ein besseres Aussehen bezüglich der Farbe verleiht, denn das für sich dunkelbraun erscheinende Wollfett hätte sich gerade wegen dieser äusseren Eigenschaft schwerlich so leicht einführen lassen und es dürfte daher die Absicht, durch den Wasserzusatz für die Anwendung den Effect einer sogenannten Kühlsalbe zu erreichen, wohl kaum in erster Reihe für denselben bestimmend gewesen sein. Ein Agitiren des reinen Wollfetts ohne Wasser liefert zwar auch ein heller farbiges Product, allein dasselbe ist immerhin noch viel dunkler, als das gewässerte und nimmt bald wieder eine ziemlich feste, die Mischung mit anderen Stoffen erschwerende Consistenz an, während das wasserhaltige wenigstens so lange geschmeidig bleibt, als eine bedeutendere Wasserverdunstung durch eine passende Aufbewahrungsart verhindert wird. Auch das specifische Gewicht erleidet durch dieses Schaumigrühren mit nahezu 30 Proc. Wasser eine wesentliche Herabsetzung, denn während das reine Wollfett ein solches von 0,94 zeigt, beträgt dasselbe beim wasserhaltigen Lanolin des Handels nur 0,86 oder mitunter noch etwas weniger. Der Schmelzpunkt des entwässerten Lanolins, also des reinen Wollfetts liegt zwischen 38 und 40°.

Wurde das unter der Fettscheibe befindliche, aus dem beim Schmelzen zugesetzten destillirten und dem im Lanolin selbst enthalten gewesenen bestehende Wasser, welches mit einer einzigen Ausnahme, wo es schwach milchig getrübt erschien, klar war, nach dem Filtriren im Dampfbade verdunstet, so hinterblieb in keinem Falle ein Rückstand von Glycerin. Zumeist betrug die Gewichtszunahme der zuvor tarirten Schale nur 0,01 g, folglich nur $^1/_{10}$ Proc. des Lanolingewichtes, dürfte also in den fixen Bestandtheilen des dem Wollfett beigemengten Wassers eine ungesuchte Erklärung finden. In einem einzigen Fall, und zwar in dem oben erwähnten, wo das Wasser, welches beim Ausschmelzen unter dem Fette sich sammelte, trüb erschien, war dieser Rückstand erheblicher. Er bildete hier einen festen, hornartig durchscheinenden, gelblich weissen Ueberzug am Boden der Glasschale, löste sich in seiner Hauptmenge trüb in Wasser, aber klar in Weingeist und erwies sich bei näherer Untersuchung als Seife,

welche ja bekanntlich bei der Gewinnung des Wollfetts theils benutzt wird, theils sich bildet und hier später von letzterem nicht sorgfältig genug getrennt war. Die Menge dieser Verunreinigung betrug übrigens nur 0,3 Proc., so dass von einer besonders störenden oder schädlichen Wirkung bei der Anwendung kaum wird die Rede sein können. Zudem dürfte es dem betreffenden Fabrikanten leicht werden, auch in diesem Punkte der Reinheit sein Product den anderen gleich zu gestalten.

Nicht allein der schon bestehende Wassergehalt des Lanolins ist zur Beurtheilung seines Werthes von Wichtigkeit, sondern auch seine Fähigkeit, noch weitere beträchtliche Mengen Wasser sich beimischen zu lassen, kommt bei Charakterisirung seiner Qualität in Betracht. Auch mit Rücksicht auf dieses „Lanolisiren" getaufte Verhalten zeigten sich die untersuchten Sorten nicht sehr verschieden. Die Incorporirung des Wassers wurde durch Kneten des in einer Schale unter Wasser befindlichen Lanolins mit Spatel oder Pistill bei etwa 20° bewerkstelligt und dabei konnten 100, bei einer Sorte sogar 110 Proc. Wasser beigemischt werden, ohne dass ein Seifigwerden der Masse beobachtet wurde. Dieses Einkneten von Wasser verleiht dem Lanolin eine sehr viel hellere Färbung und erhöht dessen Festigkeit bedeutend, was insofern überraschend ist, als das ziemlich harte, wasserfreie Wollfett durch das Einrühren von Wasser ja viel weicher wird. Es scheint also der übliche Wassergehalt von etwa 30 Proc. durchaus kein willkürlich gewählter, sondern in der Weise ausprobirt worden zu sein, dass man denjenigen Procentsatz feststellte, durch welchen der höchste Grad der Geschmeidigkeit für die Masse erzielt wurde. Uebrigens bleiben jene einknetbaren 100 Proc. Wasser dem Lanolin nicht so ohne Weiteres dauernd beigemengt, sondern es wird nach kürzerem oder längerem Stehen ein Theil desselben wieder in Tropfen ausgeschieden.

Unter den von einer producirenden Firma aufgestellten Kriterien der Reinheit des Lanolins befindet sich auch das Bestehen einer Ammoniakprobe. Zu deren Ausführung wurden je 3 g der verschiedenen Lanolinsorten mit je 15 g Natronlauge auf dem Wasserbade in einem weiten, niederen Reagircylinder, über dessen Mündung ein befeuchtetes rothes Lackmuspapier gelegt war, eine halbe Stunde lang erhitzt. Es zeigte sich in keinem einzigen Falle auch nur eine Spur von Bläuung des Papiers, es waren also alle geprüften Lanolinsorten vollständig ammoniakfrei.

Bei den ersten Empfehlungen des Lanolins für Heilzwecke war schon die Zweckmässigkeit eines Zusatzes von 10—20 Proc. Adeps suillus betont worden und es findet sich ein solcher neben dem von Sebum auch in den Lanolinsalbenreceptformeln wieder, welche jüngst in der periodischen Fachpresse, sowie in einer besonderen Brochüre veröffentlicht worden sind. Möge es gestattet sein, diesen Zusatz von einer bestimmten Seite mit wenigen Worten zu beleuchten. Man hat als eine der werthvollsten Eigenschaften des Lanolins rühmend hervorgehoben, dass es dem Ranzigwerden unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht unterliege. Nun wird doch offenbar dieser Vorzug wieder preisgegeben, wenn man ein der Rancidität leichter verfallendes Fett beimischt. Da schon von anderer Seite betont worden ist, dass das Lanolin sich zwar leicht mit weiteren Wassermengen, nicht so leicht aber mit Salzlösungen mischen lasse, so lag die Vermuthung nahe, dass es zur Hebung dieses Missstandes eben jenes Fettzusatzes bedürfe. Der Versuch lehrte jedoch, dass diejenigen Mengen von Salzlösungen, welche in der pharmaceutischen Praxis einer Salbe gewöhnlich beizumischen sind, auch ohne jeden Zusatz von Adeps suillus dem Lanolin ohne Schwierigkeit incorporirt werden können. Solange also keine besonderen und durchschlagenden Gründe für den proponirten Fettzusatz angegeben werden, dürfte es sich empfehlen, von einem solchen wenigstens bei jenen Salben abzusehen, welche zu längerer Aufbewahrung bestimmt sind.

Was ferner die behauptete vorzügliche Vereigenschaftung des Lanolins zum Tödten von Quecksilber anbelangt, so ist es zwar vollkommen richtig, dass dieses Tödten erreicht werden kann und dass eine recht feine Vertheilung des Metalls resultirt, allein wer sich der Hoffnung hingäbe, dabei sehr viel Mühe zu sparen, würde sich getäuscht sehen. Besonders wenn es sich um grössere Mengen von Quecksilber handelt, erfordert das Tödten mittelst Lanolin nicht weniger Zeit als dasjenige mit Fett. Etwas leichter kommt man zum Ziel, wenn man das Lanolin zunächst durch Ausschmelzen vom Wasser befreit, also reines, ungewässertes Wollfett verwendet.

Als Identitätsreaction des Wollfettes ist die bald in Grün und Blau übergehende Rosafärbung angegeben worden, welche seine Lösung in Essigsäureanhydrid durch Zusatz von Schwefelsäure erfährt. Da nun Essigsäureanhydrid wohl in wenigen Apotheken zu finden sein dürfte, die Anstellung der gewöhnlichen Cholesterinreaction aber ein

nicht ganz einfaches Verseifen und verschiedene andere nachfolgende Manipulationen erfordert, so sei hier auf ein anderes, ziemlich charakteristisches Verhalten des Wollfetts aufmerksam gemacht. Wenn man nämlich wenige Centigramme Lanolin in 5 ccm Chloroform löst und diese Lösung vorsichtig in einem Reagircylinder über ein gleiches Volumen concentrirter Schwefelsäure schichtet, so entsteht an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine feurig braunrothe, an die Farbe von Brom erinnernde Schicht, welche nach 24 Stunden ihre höchste Färbungsintensität erreicht hat, während sich rings um die gefärbte Schicht an der Glaswand einzelne röthlichbraune feste Partikelchen ausgeschieden haben, das zunächst über der dunkeln Berührungsschicht befindliche Chloroform einen violetten Schimmer zeigt und die weiter nach oben gelegenen Chloroformtheile farblos sind.

Bei gleicher Behandlung liefern Adeps suillus, Cera, Oleum Amygdalarum, Oleum Lini, Oleum Olivarum, Unguentum Paraffini und Sebum nur einen mehr oder weniger gelben Zwischenring. Bei Verwendung von Vaselinum americanum oder Oleum Jecoris Aselli entsteht zwar auch eine dunklere Zwischenzone, allein dieselbe ist bei jenem rein Braun mit gleichzeitiger hellerer Braunfärbung der ganzen Chloroformmenge, und die mit Thran erhaltene gelbrothe Färbung nähert sich nur dann etwas der Intensität der mit Wollfett erhaltenen, wenn das Chloroform relativ mehr Thran enthält, welcher unter solchen Verhältnissen sich in einem Lanolin oder als Lanolin ausgegebenen Stoffe ja schon durch den Geruch bemerklich macht. Unter diesen Umständen vermag die angegebene Reaction wenigstens einigermaassen versuchte Substitutionen aufzudecken.

Nach dem Gesagten scheint vom pharmaceutisch-chemischen Standpunkte aus zur auschliesslichen Verwendung einer bestimmten Lanolinsorte kein ausreichender Grund vorzuliegen, wenn das Lanolin nur den folgenden Forderungen gerecht wird.

„Es soll nicht ausgesprochen gelb gefärbt erscheinen, beim Kneten mit Wasser sein Gewicht etwa verdoppeln, mit Natronlauge erwärmt kein Ammoniak etwickeln, beim Ausschmelzen mit 5 Theilen Wasser im Dampfbade nach einer halben Stunde schaumfrei erscheinen, dabei mindestens 70 Proc. eines bei 38—40° schmelzenden gelbbraunen Fettes liefern, während das Schmelzwasser klar sein und bei 100° eingedampft nicht über 0,2 Proc.

des Lanolins Rückstand hinterlassen soll. Endlich muss beim Ueberschichten von 5 ccm Schwefelsäure mit einer Lösung von 0,05 g Lanolin in 5 ccm Chloroform an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine lebhaft braunrothe Färbung entstehen."

Ob die Erfüllung dieser Postulate genügen wird, dem Lanolin überhaupt eine bleibende Stätte im Arzneischatz zu erhalten, oder ob vielleicht das Lanolin nur eine Etappe auf dem Rückweg vom Paraffin zu dem wohl seiner Zeit etwas gar zu leicht preisgegebenen Adeps suillus simplex oder benzoïnatus bedeutet, diese Frage kann und soll hier nicht entschieden werden, denn ihre Beantwortung ruht, wie schon eingangs bemerkt, lediglich in der Hand der Aerzte und wird sich wohl besonders danach richten, ob die beobachtete, ungewöhnlich leichte Resorbirbarkeit des Wollfetts und damit auch der diesem beigemengten Arzneikörper durch die Hautdecke allgemeine Bestätigung findet.

Zur Milchzuckerprüfung.

Von Dr. G. Vulpius.

Unter den von der zweiten Ausgabe der deutschen Pharmakopöe aufgenommenen Vorschriften zur Prüfung des Milchzuckers befindet sich auch eine solche mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung. Es soll nämlich in einer heissen Mischung von 4 g Bleiessig und 2 g Ammoniak durch 0,2 g Milchzucker ein rein weisser Niederschlag hervorgerufen werden. Da es öfters vorkam, dass ein allen anderen pharmakopöischen Prüfungsmethoden gegenüber probehaltiger Milchzucker gerade der oben beschriebenen nicht so recht genügen wollte, so wurde eine grössere Anzahl von Milchzuckerproben des Handels auf ihr Verhalten bei dieser Prüfungsweise untersucht, wobei Ergebnisse zu Tage kamen, welche für die Zuverlässigkeit und Brauchbarkeit der betreffenden Probe kein günstiges Zeugniss ablegten und deshalb nachstehend mitgetheilt werden sollen. Sie bilden zugleich eine Bestätigung und Erklärung einer diesbezüglichen, übrigens vielleicht nicht in allen Punkten genau zutreffenden Notiz, welche sich in einem der Handelsberichte des Hauses Gehe & Co. in Dresden (Frühjahr 1884) findet, Berichte, welche, beiläufig gesagt, stets eine Fülle von nicht nur commerciell, sondern auch wissenschaftlich inter-

essantem Material enthalten und zum genauen Studium sehr zu empfehlen sind.

Zunächst sei bemerkt, dass zu diesen vergleichenden Prüfungen fünf Sorten von Milchzucker benutzt wurden, nämlich von einem Handelshause bezogene sogenannte Trauben, ein gleichfalls von einer Drogenhandlung entnommenes Pulver, ein ebensolches aus einer renommirten norddeutschen pharmaceutischen Pulverisiranstalt, ferner Milchzucker in Krystalltafeln, sowie in Pulver aus jener grossen Molkerei von Bolle in Berlin, welche jüngst im Feuilleton der dortigen Pharmaceutischen Zeitung eine ausführliche Schilderung ihrer Einrichtung und ihres Betriebs erfahren hat.

Von diesen sämmtlichen Sorten wurden jeweils die vorgeschriebenen 0,2 g der in einem Reagircylinder befindlichen und zuvor auf 80° erwärmten Mischung von 4 g Bleiessig und 2 g Ammoniakflüssigkeit zugesetzt und in allen Fällen rein weisse Niederschläge erhalten, welche sich auch nach Verlauf von 10 Minuten noch in keiner Weise verändert zeigten. Wurden die einzelnen Mischungen jedoch nach dem Eintragen des Milchzuckers nicht zum Abkühlen bei Seite gestellt, sondern gekocht, so nahmen sie alle nach 15 bis 30 Secunden eine lebhafte fleischrothe Farbe an. Nun spricht die Pharmakopöe allerdings nicht vom Kochen, sondern nur vom Eintragen des Milchzuckers in eine heisse Lösung von ammoniakalischem Bleiacetat, allein sie hat immerhin unterlassen, das Erhitzen bis auf 100° ausdrücklich auszuschliessen, und dass ein solches geeignet ist, zu Täuschungen zu führen, und einen, wie weiterhin bewiesen werden soll, von Glykose völlig freien Milchzucker einer solchen Beimischung verdächtig erscheinen zu lassen, ist nach dem Gesagten anzunehmen.

Nun bedarf es aber nicht einmal des eigentlichen Kochens, sondern, wenn man die Mischung des Milchzuckers mit ammoniakalischem Bleiacetat, in welcher ein rein weisser Niederschlag entstand, im Reagircylinder in ein Wasserbad von beiläufig 95° stellt, so wird der Niederschlag schon nach etwa 5 Minuten dunkelfleischroth und die an den Wandungen über der Mischung befindlichen Theile der Flüssigkeit zeigen sich an manchen Stellen blutroth gefärbt. Es kommt also lediglich auf den Modus faciendi an, ob ein und derselbe Milchzucker sich dieser Probe gegenüber als echt verhält oder nicht und man könnte vielleicht versucht sein zu sagen, es sei die letztere unter Umständen zu streng.

Allein auch dieses trifft nicht zu, denn die fragliche Probe hat noch einen anderen Fehler und zwar einen ungleich bedenklicheren. Wenn man sich nämlich Mischungen von Milchzucker mit 10, bez. 25 Proc. Glykose herstellt und mit diesen die in Rede stehende Prüfung bei 80° in der Weise ausführt, dass man der auf diese Temperatur gebrachten Probeflüssigkeit den Glykose enthaltenden Milchzucker zusetzt, so erhält man gleichfalls eine rein weisse Fällung und erst nach 15, bez. nach 10 Minuten stellt sich eine kaum bemerkliche licht gelbe Färbung ein. Beim Kochen allerdings tritt die verpönte Rothfärbung schneller ein, als bei reinem Milchzucker, nämlich schon nach 10, bez. 5 Secunden. Da nun aber die Pharmakopöe nur verlangt, dass der Niederschlag in der heissen Flüssigkeit weiss, nicht roth „ausfalle", so kann bei genauer Befolgung der officiellen Vorschrift eine Beimischung von 25 Proc. Stärkezucker übersehen werden. Es ist dieser Defect der Methode um so bedenklicher, als die letztere allein unter den von der Pharmakopöe aufgenommenen Prüfungen des Milchzuckers auf den Nachweis von Glykose berechnet ist, denn die Behandlung mit Schwefelsäure bezweckt nur den Nachweis von Rohrzucker und die Schwärzung von Wismuthnitrat beim Kochen in kalischer Lösung hat der Milchzucker mit der Glykose gemein. Beiläufig soll hier noch bemerkt werden, dass ein Zusatz von Rohrzucker oder Dextrin zum Milchzucker dessen Verhalten bei der Bleiacetatprobe in keiner Weise verändert.

Vermag diese letztere, nach dem Wortlaute der Pharmakopöe ausgeführt, wie oben gezeigt wurde, einerseits nicht einen sehr erheblichen Zusatz von Glykose klar und deutlich nachzuweisen, und birgt sie andererseits ausserdem noch die Gefahr in sich, bei einer bestimmten und mit dem Wortlaute der Pharmakopöe wenigstens nicht im Widerspruche stehenden Art der Ausführung ein reines Präparat verdächtig erscheinen zu lassen so muss man über sie wohl oder übel den Stab brechen.

Einer solchen schlimmen Disposition gegenüber erschiene das doppelte Verlangen wohl gerechtfertigt, einmal den Nachweis zu liefern, dass die untersuchten Milchzuckerproben in der That auch frei von Glykose gewesen seien, und dann, eine bessere Prüfungsweise an die Stelle der angegriffenen zu setzen. Die Grundlage zu einer solchen besser geeigneten Untersuchung auf Glykose, wobei gleichzeitig auch Rohrzucker und Dextrin sich verrathen würden, existirt

schon längst in der bekannten und sowohl in Schlickums Commentar zur Pharmakopöe, als auch in verschiedenen Compendien erwähnten Thatsache, dass Milchzucker in mässig verdünntem Weingeist nur sehr wenig löslich ist und daher bei der Digestion damit fast nichts an jenen abgiebt.

Es wurden daher sämmtliche zu der Bleiacetatprobe verwendeten Sorten von Milchzucker feingepulvert in der Menge von 1 g mit 10 g sechzigprocentigen Weingeistes bei etwa 20° unter mehrmaligem Durchschütteln eine halbe Stunde in Berührung gelassen, die Lösung filtrirt, der ungelöste Milchzucker auf dem Filter mit 5 g neunzigprocentigen Weingeistes nachgewaschen, das vereinigte Filtrat in tarirter Glasschale abgedampft und der Rückstand bei 100° getrocknet. Sein Gewicht betrug stets zwischen 0,025 und 0,030 g, niemals darüber. Da nun immer noch die Möglichkeit bestehen blieb, dass mit dieser Grösse nicht die wirkliche Löslichkeit des Milchzuckers in jenem Weingeist ausgedrückt sei, sondern der Verdunstungsrückstand wenigstens theilweise aus anderen Zuckerarten bestanden haben könne, welche, weil leichter löslich, zuerst aufgenommen worden seien, so wurde der ungelöst gebliebene Theil des Milchzuckers nach dem Trocknen noch zu wiederholten Malen in gleicher Weise behandelt, bis nur noch die Hälfte des Milchzuckers übrig war, welcher Rest sich übrigens bei der Bleiacetatprobe genau ebenso verhielt wie der ursprüngliche Milchzucker. Jeder dieser succesiv erhaltenen Auszüge mit 60procentigem Weingeist hinterliess die gleiche Menge Verdunstungsrückstand wie der erstmalige.

Damit widerlegt sich auch wahrscheinlich die in dem Eingangs erwähnten Berichte ausgesprochene Vermuthung, dass ein dem Milchzucker durch verdünnten Weingeist entziehbarer, etwa zwei Procent betragender Antheil aus Galaktose bestehe, welche während der Darstellung durch Spaltung entstanden sein müsse. Es ist nämlich nicht angegeben, wie stark der Weingeist verdünnt gewesen und wieviel davon benutzt worden sei, folglich bleibt es denkbar, dass der als Galaktose angesehene Körper wenigstens in der Hauptsache Milchzucker gewesen sei, welcher ja sogar in nur mässig verdünntem Weingeist, wie oben gezeigt wurde, nicht ganz unlöslich ist. Dass die vermeintliche Galaktose im Polarisator oder mittelst kalter alkalischer Kupferlösung auf Identität geprüft wurde, ist nicht ausdrücklich gesagt, und dann darf wohl auch daran erinnert werden, dass die Milchzuckerlösungen bei der heutigen Fabrikation in Va-

cuumapparaten concentrirt werden, wodurch die frühere Veranlassung zur Spaltung des Milchzuckers in Galaktose und Traubenzucker, nämlich andauerndes Kochen in verdünnter Lösung, weggefallen ist. Dazu kommt noch, dass Galaktose leicht löslich und es somit nicht wahrscheinlich ist, dass sich solche mit dem schwer löslichen Milchzucker sollte ausgeschieden haben, und wenn letzteres dennoch der Fall und etwa in Form mechanischen Einschlusses erfolgt wäre, so müsste ein Gleiches wohl auch mit dem anderen Spaltungsprodukte, dem Traubenzucker, geschehen sein. Doch dieses nur nebenbei!

Während also, wie oben bemerkt, der Verdunstungsrückstand eines Auszuges von 1 g reinem Milchzucker mit 10 g sechzigprocentigem Weingeist nie über 0,03 g beträgt, so verhält es sich ganz anders mit ad hoc hergestellten Gemengen von Milchzucker mit anderen Zuckerarten und Dextrin. Enthielt die Mischung 10 Proc. Glykose, so betrug der Verdunstungsrückstand 0,119 g, bei 25 Proc. Glykose 0,262 g, bei 10 Proc. Rohrzucker 0,118 g, bei 10 Proc. Dextrin 0,90 g, also durchweg sehr viel mehr, als bei reinem Milchzucker, und annähernd entsprach sein Gewicht der Summe der Gesammtmenge des zugesetzten Rohrzuckers oder Stärkezuckers und des nach der erfolgten früheren Bestimmung überhaupt in Lösung gehenden Antheils Milchzucker.

Sehr leicht ist die Unterscheidung, ob ein erhaltener zu grosser Verdunstungsrückstand des Auszuges mittelst verdünnten Weingeistes von fremden Zuckerarten oder von Dextrin herrühre. Es genügt, jenen Auszug selbst mit seinem gleichen Volumen absoluten Alkohols zu vermischen, indem hierdurch bei Dextringehalt in kurzer Zeit starke Trübung durch Dextrinausscheidung eintritt, während eine solche nicht wahrzunehmen ist, wenn mit reinem, sowie durch Rohrzucker oder Glykose verunreinigtem Milchzucker operirt wurde.

Unter solchen Umständen dürfte es im Interesse der Sache liegen, die Bleiacetatprobe des Milchzuckers fallen zu lassen und dieselbe etwa durch die nachfolgende Bestimmung zu ersetzen, welche gleichzeitig auch die Prüfung auf Rohrzucker mittelst Schwefelsäure entbehrlich machen würde, die ja, weil auf der Beurtheilung einer Färbungsintensität fussend, ohnehin ihre Schattenseite hat. Man könnte also ungefähr sagen:

„10 g sechzigprocentigen Weingeistes (officineller Spiritus dilutus), eine halbe Stunde unter zeitweiligem Umschütteln mit 1 g Milchzucker in Berührung gelassen, müssen ein Filtrat liefern, welches

sich weder beim Vermischen mit seinem gleichen Volumen absoluten Alkohols trüben, noch beim Verdunsten auf dem Wasserbade mehr als 0,03 g Rückstand hinterlassen darf."

Hierbei wird nicht nur festgestellt, ob der Milchzucker von fremden Zuckerarten, sowie von Dextrin frei ist, sondern zugleich ein Maassstab für die ungefähre Grösse dieser Zusätze gewonnen. Die Thatsache, dass keine der zur Untersuchung gelangten Milchzuckersorten eine derartige Verfälschung aufgewiesen hat, darf nicht zu der willkürlichen Annahme verleiten, dass eine solche überhaupt nicht vorkomme, denn einmal waren nur als zuverlässig bekannte Bezugsquellen benutzt worden und darf man auch nicht vergessen, dass der hohe Preis des Milchzuckers einen bedeutenden Anreiz zu unreellen Manipulationen in sich schliesst.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Ueber die officinelle Chinarinde. — Die Pharmakopöe verlangt bekanntlich von der Chinarinde einen Minimalgehalt von 3,5 Proc. Chinabasen und giebt dementsprechend eine Vorschrift zur Prüfung der Rinde. Die ausserordentlich differirenden Preisansätze der Drogenhandlungen für die officinelle Succirubra-Rinde (von 8 Mark das kg bis herunter zu 3 Mark, und zwar durchweg unter Garantie eines noch über die Anforderungen der Pharmakopöe hinausgehenden Alkaloïdgehaltes) veranlassten G. Vulpius, der Sache einmal auf den Grund zu gehen und es ergab sich, dass die offerirten Rinden zwar sämmtlich einen Alkaloïdgehalt von nicht unter 5 Proc. gaben, dass das Alkaloïdgemenge aber nicht vorwiegend Chinin, sondern hauptsächlich die sogenannten Nebenalkaloïde enthielt. So war z. B. ein gefundener Gesammtalkaloïdgehalt von 6,60 Proc., welche eine zu $4^1/_2$ Mark pro 1 kg eingekaufte Succirubra-Rinde ergeben hatte, zusammengesetzt aus 1,22 Proc. Chinin, 2,80 Proc. Cinchonin und 2,58 Proc. Cinchonin und amorphe Basen.

Die Prüfungsweise der Pharmakopöe müsste deshalb noch eine Vervollständigung erhalten, mittels welcher in dem erhaltenen Alkaloïdgemenge das Chinin als der in erster Reihe werthbestimmende Bestandtheil seiner Menge nach ermittelt wird. Es dürfte sich hierzu folgende Methode am besten eignen: Man schüttelt die nach dem Verfahren der Pharmakopöe erhaltenen Gesammtalkaloïde mit ihrem zehnfachen Gewichte Aether gut durch, filtrirt in ein gewogenes Kölbchen unter gutem Auswaschen des ungelöst gebliebenen Rückstandes mit Aether, verjagt letzteren aus dem Filtrate durch Erwärmen und hat dann in der zu constatirenden Gewichtszunahme des Kölbchens den Chiningehalt, denn die beigemengten Antheile von Chinidin und amorphen Basen pflegen ziemlich unerheblich zu sein. Glaubt man aber auf absolute Genauigkeit in der Bestimmung halten zu müssen, so ist der nach dem Verdunsten des Aethers im Kölbchen hinterbliebene Rückstand in Weingeist zu lösen, die Alkaloïde in dieser Lösung durch genaues Neutralisiren mit Schwe-

felsäure in Sulfate überzuführen und dann das Chinin in der bekannten Weise als Herapathit zu fällen, wobei man die feststehende Correctionsziffer für den in Lösung bleibenden Theil mit in Rechnung zu ziehen hat. — Der Chiningehalt sollte unter keinen Umständen weniger als 2 Proc. der in Untersuchung genommenen Rinde betragen. (*Chemiker-Zeit.* **10**, *273.*)

Zur Prüfung des Cocaïns. — Die Prüfung des Cocaïns mittelst concentrirten Schwefelsäure, worin dasselbe sich farblos lösen muss, kann nach F. Giesel vervollständigt werden durch eine sehr charakteristische Reaction mittelst Kaliumpermanganat. Versetzt man nämlich eine Lösung von Cocaïn hydrochlor. mit Kaliumpermanganat, so entsteht, wenn das Cocaïn rein ist, je nach der Verdünnung sofort oder nach einiger Zeit ein schöner, hell violetter Niederschlag von übermangansaurem Kali; dieselben Verunreinigungen des Cocaïns, welche die Färbung der Schwefelsäure verursachen, geben auch hier Veranlassung, dass ein missfarbiger Niederschlag entsteht oder die Fällung des übermangansauren Salzes ganz gehindert wird und sich nur braunes Mangansuperoxyd auscheidet. Zur Prüfung selbst empfehlen sich folgende Verhältnisse: 1 cg Cocaïn. hydrochlor. wird mit 1—2 Tropfen Wasser gelöst und 1 ccm einer 0,3procentigen Lösung von Kaliumpermanganat zugefügt; es muss ein violetter Niederschlag entstehen, beim Kochen desselben darf kein Bittermandelölgeruch auftreten.

Bei dem Fehlen jeglicher Identitätsreaction für Cocaïnsalze dürfte folgende Beobachtung von J. Birl von Werth sein. Wenn man circa 3 cg Cocaïn in 1 ccm concentr. Schwefelsäure auflöst (wobei die Säure völlig farblos bleiben muss), die Lösung 1 bis 2 Minuten in kochendes Wasser taucht, abkühlen lässt und dann mit 3 ccm Wasser verdünnt, so scheiden sich nach halbstündlichem Stehen reichlich Krystalle von Benzoësäure aus. Zugleich zeigt die Mischung den Geruch von Harzbenzoësäure; beim Erwärmen der Mischung verschwinden die Krystalle, um beim Erkalten wieder zu erscheinen. (*Pharm. Zeitung* **31**, *132.*)

Identitäts-Reactionen einiger narkotischen Extracte. — Den Arbeiten Schweissinger's und Anderer über die Werthbestimmung der narkotischen Extracte schliessen sich die Versuche von C. Leuken an, Identitäts-Reactionen für die genannten Präparate aufzufinden. Verf. bedient sich hierzu der Ausschüttelung und verfährt so, dass er die mit Salzsäure angesäuerte Extractlösung durch Kaliumquecksilberjodid fällt, den zum grössten Theil aus Alkaloïdquecksilberjodid bestehenden Niederschlag auswäscht, in Wasser suspendirt, einige Tropfen Ammoniak hinzugiebt und nun mit dem passenden Lösungsmittel (Aether, Chloroform, Petroleumäther) ausschüttelt; nach dem Verdunsten des letzteren bleibt das Alkaloïd in zur Anstellung der Identitätsreactionen genügenden Reinheit zurück.

Extr. Aconiti: Der Niederschlag wird mit Petroleumäther ausgeschüttelt und der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Rückstand auf dem Wasserbade mit Phosphorsäure, in der einige Stückchen Acid. phosphor. glaciale gelöst sind, erwärmt; es zeigt sich eine zwar schwache, aber ganz deutliche violette Färbung. (Altes Aconitextract giebt die Reaction jedoch nicht.)

Extr. Belladonnae: Zur Ausschüttelung eignet sich Aether am besten; mit dem Rückstand stellt man die Vitali'sche Atropinreaction an, indem man denselben in einigen Tropfen rauchender Salpetersäure löst, diese im Wasserbade verdampft und nun einige Tropfen einer Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol hinzugiebt: es entsteht eine schön violette Färbung.

Extr. Hyosciami giebt eine ähnliche Violettfärbung wie Belladonnaextract, man kann aber die beiden Extracte sehr gut durch das mikroskopische Verhalten des Rückstandes von der freiwilligen Verdunstung der mit etwas Ammoniak versetzten wässrigen Lösungen unterscheiden. Während man nämlich bei Extr. Belladonnae eine Menge einfacher federartiger Krystalle

bemerkt, zeigt Extr. Hyosciami dieselben zu zweien kreuzweise übereinander gelegt.

Extr. Digitalis giebt bekanntlich mit Kaliumquecksilberjodid keinen Niederschlag. Zur Erkennung dieses Extracts löst man circa 1 g desselben in Wasser und fällt vollständig mit Bleiessig aus; das Filtrat giebt, mit Chloroform ausgeschüttelt, einen Rückstand, welcher mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, eine himbeerrothe lange anhaltende Färbung giebt.

Verf. ist noch damit beschäftigt, auch für die übrigen Extracte Identitätsreactionen aufzusuchen. (*Pharm. Zeitung* **31,** *105.*)

Hopeïn. — Den im vorigen Hefte des Archivs gemachten Mittheilungen über Hopeïn ist hinzuzufügen, dass sich die Vermuthung, dass das von der „Concentrated Produce Co.“ in London in den Handel gebrachte Hopeïn nichts weiter als Morphin sei, vollauf bestätigt hat. Von den verschiedensten Seiten sind vergleichende Versuche mit dem Hopeïn angestellt worden, alle stimmen darin überein, dass das sogenannte Hopeïn mit Morphin identisch ist; zum Ueberfluss hat auch E. Merck ein ganz sicher von der genannten Firma herstammendes Hopeïn in Apomorphin übergeführt und damit allem Zweifel ein Ende gemacht.

Interessant ist noch, dass H. Warnecke in dem von derselben Londoner Firma mit viel Reclame in die Welt gesetzten „Condensed beer“, welches im Cubikcentimeter 1 Centig. Hopeïn enthalten soll, ebenfalls nur Morphin, aber keine Spur von dem fabelhaften Hopeïn gefunden hat. (*Nach verschied. Zeitungen*).

Zur Herstellung einer haltbaren Jodkalium-Stärkelösung giebt C. Reinhardt folgende Vorschrift: „Wäge in einem 1 Liter fassenden Erlenmeyer-Kolben 5 g feingeriebenes Stärkemehl ab, füge ca. 50 ccm Wasser dazu und schüttle gut durch, spritze mittelst Spritzflasche die anhaftende Stärke von der Kolbenwandung und lasse mittels Pipette 25 ccm Kalilauge (1 mit Alkohol gereinigtes Kalihydrat 2 Wasser) zufliessen. Schüttle stark und es entsteht eine gleichförmige, gelatinöse Masse. Füge jetzt 500 ccm Wasser dazu, sowie 2 g Jodkalium und erhitze den Kolben auf einer Asbestplatte unter öfterem Umschütteln zum Kochen, worauf die Lösung sich vollständig klärt. Lasse abkühlen, giesse den Kolbeninhalt in einen 1000 ccm fassenden Messcylinder, fülle bis zur Marke mit Wasser auf und filtrire.“ Wie die Erfahrung lehrt, ist ein Aufheben der so bereiteten Jodkalium-Stärkelösung im Dunkeln nicht nöthig. (*Zeit. f. anal. Chemie* **25,** *37.*)

Lanolin (vergl. Archiv **223,** 938 und **224,** 129) gewinnt eine immer grössere Bedeutung als Salbenconstituens. O. Philipp hat ebenfalls Versuche angestellt, um das Lanolin auf seine Verwendbarkeit bei Darstellung der verschiedenen Salbenarten zu prüfen und gelangt zu sehr günstigen Resultaten.

Mit weichen Fetten, fetten Oelen und öligen Substanzen (wie Pix liquida, Oleum Cadinum) mischt sich das Lanolin ohne Schwierigkeit; feste Fette, wie Cetaceum und Sebum, werden geschmolzen und dann erst das Lanolin in der heissen Masse verrührt, wobei aber eine zu grosse Hitze zu vermeiden ist, da sich sonst leicht das Wasser vom Lanolin abscheidet. Ein schöner Lanolin-Cream wird erhalten aus 10 Th. Cetaceum, 30 Th. Olivenöl, 40 Th. Lanolin und 50 Th. Rosenwasser.

Um Extractlösungen mit Lanolin zu mischen, ist es nöthig, das letztere zuvor auf eine Temperatur von 20° bis 25° zu bringen.

Den Lanolin-Salben mit Salzen resp. Salzlösungen ist es zweckmässig, zur Erlangung einer guten Consistenz etwas Fett beizufügen; eine gut haltbare Jodkaliumsalbe z. B. erhält man mit 20 Th. Jodkalium, 10 Th. Wasser, 20 Th. Adeps und 150 Th. Lanolin, eine haltbare Bleisalbe mit 8 Th. Bleiessig, 10 Th. Adeps und 80 Th. Lanolin.

Mit Pulvern (Cerussa, Jodoform, Quecksilberoxyd, Zinkoxyd etc.) mischt sich Lanolin leicht, zu empfehlen ist aber auch hier ein Zusatz von 10 bis 20 Proc. Fett.

Ueberraschend schnell gelingt die Extinction von metallischem Quecksilber mit Lanolin. Man verreibt 100 Th. Hydrargyrum mit 25 Th. Lanolin und 5 Th. Ungt. Hydrargyri ciner. und vermischt nach beendeter Extinction mit einem Gemenge aus 50 Th. Sebum und 175 Th. Lanolin.

Schliesslich sind noch die Reactionen zu erwähnen, welche nach Jaffé & Darmstädler als charakteristisch für ein gutes Lanolin gelten: 1) 2 bis 3 g Lanolin in einem mit 10 ccm einer 30proc. Natronlauge erwärmt, dürfen ein über das Kölbchen gelegtes rothes Lackmuspapier nicht blau färben. Produkte, die diese Färbung zeigen, sind unbedingt zu verwerfen. 2) 10 g Lanolin in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade mit 50 g destillirtem Wasser erwärmt, müssen das Fett auf der Oberfläche geschmolzen klar absetzen. Unreines Lanolin giebt hierbei eine schaumige, sich nicht klärende Masse. 3) Das ad 2 abgesetzte Wasser darf beim Eindampfen kein Glycerin zurücklassen. 4) Wird Lanolin unter Wasser längere Zeit geknetet, so nimmt dasselbe über 100 Proc. Wasser auf, ohne seifig glatt zu werden. Unvollkommen lanolisirende Produkte gleiten vom Spatel oder Pistill ab. (*Pharm. Centralh.* 27, *101.*)

Zur Prüfung des Oleum Menthae piperitae. — Die massenhafte Fabrikation von Menthol aus amerikanischem Pfefferminzöl hat zu der betrügerischen Manipulation geführt, das seines Menthols beraubte Oel noch als gutes Pfefferminzöl in den Handel zu bringen. Nach Fritzsche kann man die Güte resp. den unverminderten Mentholgehalt von Ol. Menthae piper. durch folgende einfache Prüfung ermitteln: Man füllt ein trocknes Reagensglas etwa $^3/_4$ voll von dem zu prüfenden Oele, verkorkt es und hält es bis zum Niveau des Oeles in eine frisch bereitete Mischung von $^1/_2$ kg Schnee oder zerkleinertem Eis und $^1/_2$ kg feinpulverigem Kochsalz. Nach 10 bis 15 Minuten wird gutes Pfefferminzöl trübe; man giebt nun einige kleine Krystalle von Menthol hinein, schüttelt um und stellt den Cylinder wieder in die Kältemischung zurück. Gutes Oel wird dann in wenigen Minuten zu einer festen weissen Krystallmasse erstarrt sein, während ein seines Menthols beraubtes Oel oder ein verfälschtes Oel flüssig und mehr oder minder klar bleibt. (*Amerik. Pharm. Rundschau,* 4, *41.*)

Als Ersatz des Oxalium und der Kleesäure, die, wie die Erfahrung lehrt, fortgesetzt zu Vergiftungen Anlass geben, empfiehlt Hager, gleiche Theile halbverwitterten Alaun und Citronensäure zu einem feinen Pulver zu mischen. Die Mischung hält sich gut, bleibt trocken und wirkt kaum minderkräftig wie Kleesalz oder Kleesäure. (*Pharm. Centralh.* 27, *84.*)

Germanium, ein neues Element. — Auf der Grube Himmelsfürst bei Freiberg wurde vor einiger Zeit ein Mineral gefunden, welches 73 bis 75 Proc. Ag, 17 bis 18 Proc. S, 0,21 Proc. Hg, geringe Mengen Fe und Spuren von As enthält. Die oft wiederholte Analyse dieses von A. Weisbach „Argyrodit" genannten Minerals ergab stets einen 6 bis 7 Proc. betragenden Verlust, ohne dass es nach dem gewöhnlichen Untersuchungsgange möglich war, den fehlenden Körper zu entdecken. Nach mehrwöchentlichem Suchen konnte Cl. Winkler constatiren, dass der Agyrodit ein neues, dem Antimon sehr ähnliches, aber doch scharf von demselben zu unterscheidendes Element enthält und nannte dasselbe „Germanium". Beim Erhitzen des Argyrodits unter Luftabschluss, am besten im Wasserstoffstrome, resultirt ein schwarzes, krystallinisches, ziemlich leichtflüchtiges Sublimat, das zu braunrothen Tropfen schmelzbar ist und hauptsächlich Germaniumsulfid enthält. Letzteres ist eine Sulfosäure und bildet rein eine schneeweisse, in Ammoniak leicht lösliche Masse. Beim Erhitzen im Luftstrome oder beim Erwärmen

mit Salpetersäure giebt das Germaniumsulfid ein weisses, bei Rothgluth nicht flüchtiges Oxyd, das sich in Kalilauge löst und nach dem Ansäuern der Lösung durch H^2S als weisses Sulfid gefällt wird. Diese Fällung wird durch starke Verdünnung verhindert, resp. verzögert.

Das aus Oxyd oder Sulfid durch Reduction mittelst Wasserstoff isolirte Element ist ähnlich dem Arsen von grauer Farbe, hat mässigen Glanz, verflüchtigt sich aber erst bei heller Rothgluth und verdampft schwerer als Antimon. Beim Verflüchtigen setzt sich das neue Element in kleinen Krystallen an die Glaswandung an, welche im Ansehen an abgedunstetes Jod erinnern, keine Schmelzbarkeit erkennen lassen und sich durchaus von Antimon unterscheiden. Beim Erhitzen des Germaniums oder seines Chlorides in Chlorgas entsteht ein weisses, leicht verdampfbares Chlorid, das sich leichter verflüchtigt als Antimonchlorid und in angesäuerter, wässeriger Lösung durch H^2S weiss gefällt wird.

Die Bestimmung des Atomgewichts des Germaniums wird darthun, ob dasselbe, wie vermuthet werden kann, die im periodischen Systeme zwischen Antimon und Wismuth liegende Lücke ausfüllt. (*Durch Chem. Zeit.* **10,** *237.*)

Hydronaphtol wird gegenwärtig von New-York als bestes Antiseptikum, „nicht giftig, nicht ätzend, geruchlos und nicht reizend", lebhaft empfohlen. Das neu entdeckte Präparat ist (Amerik. Apoth.-Zeit. **6,** 681) ein Derivat des Naphtalins resp. des Naphtols, über seine chemische Zusammensetzung und nähere Bereitungsweise schweigen sich die Entdecker aber zur Zeit noch aus; es bildet bräunlich-weisse, glänzende krystallinische Schuppen, ist fast geruchlos, in 1100 Th. kalten Wassers löslich und wirkt noch zuverlässig antiseptisch in Lösungen von 1 : 3000 bis 1 : 6000, wie durch Untersuchungen von Dr. Fowler in Brocklyn erwiesen ist. Es steht in seiner Wirksamkeit nur dem Sublimat nach, ist dagegen 12 Mal so wirksam wie Carbolsäure und 30 Mal so kräftig wie Salicylsäure. Dabei ist es, wie schon erwähnt, nicht giftig und nicht ätzend. Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Glycerin, Benzol und fetten Oelen und kann sonach leicht auf allerhand Verbandstoffe übertragen werden. — (Ueber in Deutschland angestellte Versuche mit diesem neuen Antiseptikum ist noch nichts bekannt geworden. D. Ref.) *G. H.*

Physiologische Chemie.

Einiges über die Eiweisskörper der Frauen- und der Kuhmilch von Dr. A. Doziel. – In Bezug auf den Pepton-Gehalt der Milch stehen sich die Ansichten zweier Forscher direkt gegenüber. F. Hofmeister, welcher eine Methode ausfindig gemacht hat, die eine ganz scharfe Trennung des Peptons von anderen Eiweisskörpern ermöglicht, hat als das Resultat seiner bez. Untersuchungen angegeben, dass weder in frischer Frauen- noch Kuhmilch Pepton enthalten sei und dass dasselbe erst bei der Säuerung darin nachweisbar würde. Schmidt-Mühlheim hat dagegen, unter Anwendung einer anderen Methode, diese Erfahrungen Hofmeister's nicht bestätigt gefunden; es gelang ihm neben Caseïn und Albumin stets auch Pepton nachzuweisen und ist er der Ansicht, dass es nur an dem Versuchsverfahren liege, wenn Hofmeister das Pepton übersehen habe. Verf. hat nun nach beiden Methoden gearbeitet und kommt zu dem Resultat, dass in der frischen Frauen- und Kuhmilch kein Pepton aufzufinden sei und dass die Substanz, welche Schmidt-Mühlheim dafür gehalten habe, nur ein Rest der gewöhnlichen Eiweisskörper der Milch gewesen sei. (*Z. f. phys. Ch. IX. S. 591.*)

Ueber die Veränderung verschiedener Quecksilberverbindungen im thierischen Organismus von Dr. Richard Fleischer in Erlangen. — Verf. hat eine grosse Anzahl sorgfältiger Versuche gemacht und fasst die gewon-

nenen Resultate in folgenden 6 Thesen zusammen: 1) Bei Gegenwart von NaCl löst sich Calomel, welches in reinem Wasser fast unlöslich ist — in kleinen Mengen auf (Doppelsalzlösung) und geht unter nachweisbarer Abspaltung von Hg in Sublimat über. 2) Die Sublimatbildung wird durch höhere Temperatur begünstigt (Körpertemperatur). 3) Die gebildeten Sublimatmengen sind gering — aber doch deutlich nachweisbar. 4) Verdünnte Salzsäure von 0,25 Proc. wandelt nur ganz minimale Mengen von Calomel in Sublimat um, 0,4 Proc. wirkt viel stärker. 5) Beim Contact von Jodkalium und Calomel bildet sich Quecksilberjodid-Jodkalium und metallisches Quecksilber. Das betr. Doppelsalz ist im überschüssigen Jodkalium löslich, zerfällt aber rein dargestellt im Wasser in unlösliches Quecksilberjodid und in Jodkalium. 6) Quecksilberoxyd bildet mit Chlornatrium Sublimat und Natronlauge. (*D. med. Wochenschrft. 1885. 36.*)

Ueber das Vorkommen von flüchtigen Fettsäuren im Urin unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen von Dr. Rudolf von Jaksch in Wien. — Die Untersuchungen des Verf. ergaben folgende Resultate: 1) Im normalen Harn finden sich Spuren von Fettsäuren bis höchstens 0,008 g in der Tagesmenge. 2) Aus dem normalen Harn kann man durch Behandlung mit oxydirenden Substanzen, aus der Tagesmenge, 0,9—1,5 g Fettsäure gewinnen und konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden: Ameisensäure, Essigsäure und wahrscheinlich auch Buttersäure. 3) Unter pathologischen Verhältnissen kommen im Harne relativ bedeutende Mengen von Fettsäuren vor. 0,06—0,1 g in der Tagesmenge bei der febrilen Lipacidurie, bei der hepatogenen Lipacidurie 0,6 g. 4) Auch aus den Harnen, die von Fieber- und Leberkranken stammen, kann man durch Einwirkung oxydirender Substanzen, nach Entfernung der flüchtigen Fettsäuren, neuerdings Fettsäuren gewinnen, doch beträgt die Menge derselben nicht mehr, als die unter den gleichen Verhältnissen aus normalem Harn gewonnene, nämlich 0,9 bis 1,5 g. In dem mit Oxydationsmitteln behandelten Fieberharn werden auf analytischem Wege: Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure nachgewiesen. (*M. chir. Rdsch. XXVI. S. 863.*)

Empfindliches Eiweissreagens nach Millard: Phenol (95 Proc.) 1 Theil, Eisessigsäure 1 Theil, Kalilauge (5,6 Proc.) 11 Theile. (*Durch D. M. Z. VI. No. 98.*)

Beiträge zur Kenntniss des Hutpilzes in chemischer und toxikologischer Beziehung von Prof. Dr. Boehm in Marburg. — Verf. hat den Boletus luridus und den Agaricus pantherinus (Amanita pantherina) einer sehr eingehenden Untersuchung unterworfen, indem er zuerst ein ätherisches, dann ein alkoholisches Extract derselben darstellte. Das ätherische Extract, einen dunkel purpurrothen Syrup darbietend, schied nach längerem Stehen in der Kälte einen reichlichen Krystallbrei eines dem Cholesterin sehr nahe stehenden Körpers ab. Es waren sechsseitige Täfelchen von schönem Seidenglanz, die sich dadurch charakteristisch von Cholesterinkrystallen unterscheiden, dass 2 Ecken der rhombischen Tafel abgeschnitten erschienen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist wurde dieser Körper rein in der Menge von 15,0 g aus 8 kg Pilzpulver erhalten, löste sich schwierig in kaltem, leicht in kochendem absolutem Alkohol, ziemlich leicht in Aether, Chloroform, Essigäther, Eisessig und Petroleumäther, wenig in Benzol, gar nicht in Wasser. Der Schmelzpunkt lag bei 144—145°. Nach dem Trocknen im Vacuum ergab die Analyse C 83,49 Proc. H. 11,22 Proc. im Mittel zweier Versuche; die Formel des Cholesterins $C^{26}H^{44}O$ verlangt C 83,87 H 11,82 Proc. Auch in ihren Reactionen stimmte die Substanz nicht ganz mit dem Cholesterin überein. Wurde eine Auflösung derselben in Chloroform mit concentrirter Schwefelsäure im Reagensglase gemischt, so färbte sich nur die Säureschicht dunkelbraunroth, das Chloroform blieb beinahe farblos, während es sich beim Cholesterin blutroth färbt. Mit Salpetersäure auf einem Porzellan-

deckel eingedampft und mit Ammon befeuchtet, nahm der Rückstand eine etwas schmutzig orangegelbe Farbe an, während auch hier beim Cholesterin Rothfärbung eintritt. Ferner enthielt das ätherische Extract braunes Weichharz, verseifbares Fett und ätherisches Oel. Das alkoholische Extract wurde mit Wasser aufgenommen, die wässerige Lösung von den ausgeschiedenen Mannitkrystallen abgegossen und mit Bleiessig ausgefällt. Der mit Wasser und heissem Weingeist von 95° gewaschene Niederschlag wird mit Schwefelsäure zersetzt und mit absolutem Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen lieferten bei freiwilligem Verdunsten prachtvolle bordeauxrothe, zu Büscheln vereinigte Prismen, welche durch Umkrystallisiren aus destillirtem Wasser (über Schwefelsäure) gereinigt, eine schwache Säure, vom Verfasser Luridussäure genannt, darstellten. Die wässerige Lösung derselben ist gelbroth, stark verdünnt mit einem Tropfen Natriumcarbonatlösung versetzt, wird sie nach einiger Zeit smaragdgrün, welche Färbung allmählich in Indigblau übergeht; neutralisirt man nun vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, so wird die Lösung purpurroth. Mit Jodtinctur nimmt sie eine dunkelblaue, mit concentrirter Salpetersäure eine dunkelkirschrothe Färbung an. Die Säure hat einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch; ihre Lösungen färben die Epidermis lange dauernd gelb. Aus dem mit Kupferacetat erzeugten Niederschlage konnte Verf. die Säure nicht mehr rein erhalten. Da sich die wässerige, stark verdünnte Lösung der Luridussäure mit Eisenchloridlösung schön purpurviolett färbt, so scheint die Luridussäure ein den Phenolen nahestehender Körper zu sein. — Will man zuverlässig reine und farblose Präparate erzielen, so ist es nöthig, das durch Bleiessig gereinigte, zum dünnen Syrup eingedampfte weingeistige Extract mit Thierkohle zu behandeln und dann mit Kaliummercurijodid mit Ueberschuss von Mercurijodid auszufällen. Die gewonnenen Niederschläge werden durch Verreiben mit frisch gefälltem Silberoxyd zersetzt, die erhaltenen Lösungen mit HCl neutralisirt, mit H^2S behandelt und bei mässiger Wärme eingedampft. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist werden die verschiedenen Chlorhydrate der Basen gereinigt. Sie bestanden stets in der Hauptsache aus Cholin, welches durch Oxydation der reinen Platinverbindung mit concentrirter Salpetersäure zu Muscarin oxydirt werden konnte. Neben Cholin fand sich eine geringe Menge einer Base von der Wirkung des Muscarin, welche aus der mit alkoholischem Platinchlorid ausgefällten alkoholischen Lösung gewonnen wurde.

Aus dem Agaricus pantherinus wurde eine der Luridussäure entsprechende, vom Verf. Pantherinussäure genannte Substanz erhalten. Sie hat einen ganz ähnlichen Geruch und Geschmack; krystallisirt in gelbbraunen Krusten, ist leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether und Chloroform löslich und wird in wässriger Lösung von Ammoniak schwach roth gefärbt. In Auflösungen des Natriumsalzes entsteht bei Zusatz von Ferrichlorid ein dunkelgrüner, bei Zusatz von Silbernitrat ein weisser Niederschlag, der jedoch in einigen Minuten schwarz wird. Bei höherer Temperatur ist die Pantherinussäure, ebenso wie die Luridussäure flüchtig.

Die Resultate bezüglich der toxischen Wirkungen des Boletus luridus glaubt Verf. dahin zusammenfassen zu können, dass die geäusserten giftigen Wirkungen von aus demselben dargestellten Präparaten nicht allein als Cholinwirkungen aufzufassen sind. Die Isolirung der giftigen Base gelang unter grossen Schwierigkeiten und bei Verarbeitung einer grossen trocknen Pilzmenge von 10 kg. Es wurden wenige Milligramme einer Base gewonnen, welche bei Fröschen diastolischen Herzstillstand hervorrief. Aus frischen Pilzen dargestellte Basen riefen keine Spur giftiger Wirkung hervor. Dagegen ergab der Boletus pantherinus eine geringe Quantität einer giftigen muscarinartigen Base.

Die Resultate der Gesammt-Untersuchungen lassen sich in den 2 Sätzen zusammenfassen.

1) Sowohl Boletus luridus wie Amanita pantherina enthalten Cholin und zwar in der Menge von 0,1 Proc. der Trockensubstanz der Pilze.

2) Daneben enthält Boletus luridus, nach den Jahrgängen wechselnde, aber nur sehr kleine Mengen, Amanita pantherina dagegen erheblichere Quantitäten einer giftigen Base, welche in ihren Wirkungen vollständig mit dem Fliegenschwamm-Muscarin identisch, höchst wahrscheinlich natürliches Muscarin ist. (*Separatabdr. a. d. Archiv f. exp. Path. u. Pharmakol. XIX. S. 60—86.*)

Beitrag zur Kenntniss der Eiweisskörper der Kuhmilch von John Sebelien. — Verf. hat versucht die mangelhafte Kenntniss über die, neben dem Caseïn, in der Kuhmilch vorkommenden Eiweissbestandtheile zu vervollständigen, da bisher unzuverlässige Methoden zur Darstellung und Trennung derselben, wie nicht minder eine unvollständige Kenntniss ihrer Eigenschaften auf der einen Seite, die Veranlassung gewesen sind, dass eine Menge neuer Stoffe als selbstständige Milchbestandtheile aufgestellt wurden, die in der That nur unvollständig ausgefällte Reste von Caseïn und Albumin oder Umwandlungsprodukte, gebildet durch die Einwirkung chemischer Agentien waren, während auf der anderen Seite (Duclaux) die Existenz aller anderen Eiweisskörper in der Milch, ausser dem Caseïn, geläugnet werden. Es werden in diesem Falle von dem Caseïn drei Modificationen angenommen: eine feste, eine aufgequollene und eine gelöste, die sich von einander mittelst Filtriren durch Fliesspapier oder Thonzellen trennen lassen, aber leicht in einander übergeführt werden können. Die eingehenden Untersuchungen des Verf. lassen demselben die Ueberzeugung gewinnen, dass in der Milch wenigstens zwei, von dem Caseïn verschiedene Eiweisskörper (Laktoglobin und Laktalbumin) zugegen sind, wenn auch der eine nur in sehr geringer Menge vorkommt. (*Z. f. phys. Chem. IX. S. 445.*)

Ueber die Bildung der nicht hydroxylirten aromatischen Säure von E. Salkowski. — Verf. liefert damit seinen III. Beitrag zur Kenntniss der Eiweissfäulniss und behandelt in demselben: 1) die Abscheidung der flüchtigen aromatischen Säuren, 2) die Constanz des Auftretens dieser Säuren, wobei er die These aufzustellen veranlasst wird, dass nicht hydroxylirte aromatische Säuren und zwar Homologe der Benzoësäure ein constantes Produkt der Eiweissfäulniss sind. 3) Die Trennung der Säuren und ihrer Mengenverhältnisse, und 4) den Modus der Entstehung der Benzoësäure-Homologen bei der Fäulniss, wobei er ausdrücklich zu betonen Veranlassung nimmt, dass auch aus reinem Tyrosin nichthydroxylirte Säuren entstehen können, doch sei dieses nicht als die einzige Quelle dafür anzusehen. (*Z. f. phys. Chem. IX. S. 491.*)

Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Filtration von Eiweisslösungen durch thierische Membran von Dr. Adolf Loewy. — Verf. hat im Anschluss an die Versuche von Valentin, Hoppe-Seyler, Wittich, Funke, Eckhard, Markus, Nasse, Schmidt und die neusten Arbeiten über diesen Gegenstand von Runeberg und Gottwalt, speciell für Eiweisslösungen den Einfluss näher untersucht, welchen die Temperatur auf die Filtration ausübt, indem er sich als Membran getrockneter Schweinsblase und zu den Versuchen selbst des Blutserums und Eiereiweisses bediente. Die dabei gewonnenen Resultate sind folgende:

1) Die Filtratmenge nimmt bei höherer Temperatur zu und zwar um so mehr, je mehr die Temperatur gesteigert wird.

2) Die Gesammtrückstände sind in ihren absoluten Mengen bei höherer Temperatur vermehrt, und auch hier ist die Zunahme um so grösser, je grösser die Temperaturdifferenzen sind.

3) Die absoluten Werthe der organischen Bestandtheile zeigen eine grössere oder geringere Temperaturzunahme entsprechend einer mehr oder weniger bedeutenden Steigerung.

4) Auch die anorganischen Substanzen scheinen, was die absolute Menge betrifft, bei höherer Temperatur in stärkerem Maasse zu filtriren, jeden-

falls aber hat eine Temperatursteigerung auf sie geringeren Einfluss, als auf die organischen Substanzen, denn die procentischen Mengen sind in der grossen Mehrzahl der Fälle bei höherer Temperatur vermindert.

Ob aus diesen physikalischen Thatsachen ein wesentlicher Einfluss auf die Erklärung physiologischer Erscheinungen gewonnen ist, muss erst noch durch weitere Versuche erwiesen werden. (*Z. f. physiol. Cem. IX. S. 537.*)

Ueber das Verhalten des Guanins, Xanthins und Hypoxanthins bei der Selbstgährung der Hefe von Dr. Victor Lehmann. — Das Nucleïn zeigt bekanntlich im Hungerzustande bei niederen Organismen ein übereinstimmendes Verhalten wie bei der sogenannten Selbstgährung der Hefe, einem Process, welcher beim Zusammenbringen von Hefe mit Wasser von Zimmer- oder Körpertemperatur beginnend, unter Kohlensäure-Entwickelung und Abspaltung verschiedener Substanzen verläuft. Kossel, welcher das Verhalten der hierbei aus dem Nucleïn frei werdenden Phosphorsäure untersuchte, fand, dass sich die Nucleïnphosphorsäure beim Stehen der Hefe mit Wasser von Zimmertemperatur kaum, dagegen aber bei Körpertemperatur (38°) verminderte. Verf. hat nun Versuche angestellt, um über das Verhalten des Xanthin, Hypoxanthin (+ Adenin) und Guanin bei der Selbstgährung der Hefe Aufschluss zu erlangen und ist dabei zu dem Ergebniss gekommen, dass aus dem Nucleïn der Hefe beim Stehen mit Wasser bei Zimmertemperatur nur geringe Spuren der genannten Basen in Freiheit gesetzt werden, dass dagegen beim Stehen mit Wasser bei Körpertemperatur die Gesammtmenge des Hypoxanthins geringer, die des Guanins und Xanthins grösser wird. (*Z. f. phys. Ch. IX. 563.*)

Zur Frage der Fettresorption von Immanuel Munk. — Wir hatten, in Bd. 23, Heft 18, S. 715 dieser Zeitschrift, über die von Landwehr s. Z. „zur Lehre von der Resorption des Fettes" gemachten Mittheilungen referirt. Diesen Mittheilungen Landwehr's gegenüber fühlt sich Verf. zu „wenigen thatsächlichen Bemerkungen über den augenblicklichen Stand dieser, gelegentlich auch von ihm (Virchow's Archiv, Bd. 95, S. 407), behandelten Frage" veranlasst, wobei er sich gegen die Behauptung Landwehr's, dass das gute Emulgirvermögen des Darmchymus und Bauchspeichels nur dem thierischen Gummi zuzuschreiben sei, wendet und auf die Beobachtungen von J. Gad verweist, von deren Richtigkeit man sich leicht überzeugen könne, dass sich nämlich schon bei blosser Berührung, von (auch nur eine Spur ranzigem) Oel, mit einer $^1/_4$—$^1/_2$procentigen Sodalösung, ohne weitere mechanische Kräfte, die schönste milchartige Emulsion bildet und zwar in solcher Menge, als man unter Anwendung äusserer mechanischer Kräfte erhalten würde. Auch seien über den Gehalt des thierischen Gummi im Safte und Chymus und somit über den Umfang des Emulgirvermögens bisher keine quantitativen Angaben gemacht und die drei anderen Momente, welche anerkanntermaassen die Emulsionsbildung begünstigten und deren Güte bedingten, ganz ausser Acht gelassen, nämlich: die Viskosität des Bauchspeichels in Folge des reichlichen Gehaltes desselben an Eiweiss, sodann der Gehalt an Alkalicarbonaten und -Phosphaten und schliesslich der Gehalt an Seifen. Nachdem Verfasser auf seine eigenen Versuche, sowie auf diejenigen von Röhmann und Friedrich Müller, Grützner, Cash, Bidder und Schmidt, Bernstein, Heidenhain, Zawarykin und die von Wiedersheim hingewiesen, präcisirt er seine Meinung schliesslich dahin, dass gegenüber den thatsächlich vorliegenden Verhältnissen nicht zugegeben werden könne, dass der Befund von thierischem Gummi im Magen- und Darminhalt, so interessant er an sich sei, für die Frage der Fettresorption als ein wesentlicher Faktor sich verwerthen lasse, da er, wie gezeigt, nicht im Stande sei, die für das Verständniss dieses Vorganges bei den Carnivoren (und vermuthlich auch beim Menschen) noch bestehenden Schwierigkeiten zu heben oder nur sichtlich zu vermindern. (*Z. f. phys. Ch. IX. S. 568.*)

Methode zur Bestimmung der relativen Pepsinmenge von Dr. Emil Schütz. — Der Vorzug dieser Methode, gegenüber allen bisher in Vorschlag gebrachten, welche nur eine schätzungsweise Ermittelung einer relativen Menge des Pepsins beabsichtigen, besteht darin, dass dasselbe nicht bloss schätzungsweise gefunden, sondern, dass es einer genauen Messung zugängig gemacht wird. Während ferner bisher die Summe sämmtlicher Verdauungsprodukte als Maass für das Pepsin galten, was aber nur unter der Voraussetzung richtig sein würde, wenn die einzelnen Produkte in jeder Phase der Verdauung in einem festen Verhältnisse stünden, hat Verf. durch mit Prof. Huppert gemeinsam unternommene Untersuchungen gefunden, dass sich die Peptonmengen wie die Quadratwurzeln aus den Pepsinmengen verhielten. Das Verfahren, welches man, nach des Verf. Anleitung, bei der Pepsinbestimmung einzuhalten hat, ist folgendes: Zu den Verdauungsversuchen wird Eieralbumin verwendet, welches von Globulin möglichst befreit ist und zwar in constanter Menge, weil Versuche ergeben haben, dass innerhalb gewisser Grenzen die Menge des Peptons proportional ist der Menge des zur Verdauung verwendeten Eiweisses. Diese constante Albuminmenge soll 1 g betragen. Der Gehalt an freier Salzsäure darf zwischen 0,2 und 0,3 Proc. HCl schwanken; innerhalb dieser Säuregrade sind die erhaltenen Peptonmengen gleich. Das Gesammtvolumen der Verdauungsflüssigkeit soll 100 ccm betragen, doch ist eine kleine Abweichung von diesem Maasse ohne Einfluss auf die Menge des Produktes. Man erhält die Proben 16 Stunden auf einer Temperatur von 37,5°, denn die Menge des Peptons ist bekanntlich in merklicher Weise abhängig von der Dauer des Versuches und der Höhe der Temperatur. Diesen Bedingungen zu genügen ist unschwer, schwerer ist die Beschaffung von globulinfreiem Albumin. Es empfiehlt sich das nach Hammarsten's Angabe bereitete Albumin zu verwenden, welches sich nach dem Eindampfen bei 40° aufbewahren lässt. Freilich löst sich dasselbe dann nicht vollständig in Wasser und man kann eine Lösung von bestimmtem Gehalt nicht durch Abwägen des Albumins bereiten, sondern man muss erst in der fertigen Lösung den Albumingehalt ermitteln. Will man dieses zeitraubende und umständliche Verfahren umgehen, so empfiehlt es sich, das von Huppert vorgeschlagene zu befolgen, welches auf der Erfahrung beruht, dass man aus Eiereiweiss durch relativ gleiche Mengen Säure das Globulin fast vollständig ausfällen kann und eine Albuminlöung von nahezu constantem Gehalt an Eiweiss erhält. Wenn auch die Eiweisse der einzelnen Eier in Bezug auf ihre Zusammensetzung von einander abweichen, so werden sich doch die Durchschnittswerthe einer grösseren Anzahl von Eiweissen einander sehr nähern müssen. Man erhält im Mittel aus 45 Eiern 1 Liter Eiweiss und ist es begreiflich, dass gleiche Mengen Eiweiss zur Fällung des Globulins auch gleiche Mengen Säure brauchen, und dass die Albuminlösung den gleichen Gehalt an Albumin besitzt. Bei der Darstellung dieser Albuminlösung verfährt man so, dass man dem Eiereiweiss per Liter 14 ccm Salzsäure von 1,12 (= 3,89 g HCl) hinzusetzt und sofort tüchtig schüttelt, wodurch dasselbe seine zähe Beschaffenheit verliert und unter Abscheidung von Globulin und reichlicher Kohlensäure-Entwickelung dünnflüssig wird; auch filtrirt es sich, nachdem es einige Stunden gestanden, leicht. Die Salzsäure bewirkt an den Stellen, wo sie im Eiweiss untersinkt, einen weissen unbedeutenden Niederschlag, der belanglos ist; will man denselben vermeiden, so nehme man eine verdünntere, etwa nur 10procentige Salzsäure. Man giebt zum Fällen des Globulins der Salzsäure deshalb den Vorzug, weil sie auch als Verdaungssäure verwendet wird und eine andere Säure bei der Verdauung nicht mit jener concuriren könnte. Die Säure entzieht dem Globulin die Basis, zerlegt alle Carbonate und führt die Phosphate in saure Phosphate über, was unbedingt nöthig ist, wenn man sicher sein will, dass die zugesetzte Verdauungs-Salzsäure als freie Säure in der Verdauungsmischung enthalten ist. Bereitet man aus 10 ccm gewöhnlichen Eiereiweisses (welches ungefähr 1 g Eiweiss enthält) eine Verdauungsprobe von 100 ccm und hätte dieser 0,2 bis

0,3 g HCl hinzugesetzt, so würde die Flüssigkeit zwar vom sauren Phosphat sauer reagiren, aber das Eiweiss würde nicht verdaut werden, da das saure Phosphat, wie aus Meissner's Versuchen hervorgeht, auch in Gegenwart von Chloriden, bei der Verdauung unwirksam ist. Anderseits enthält die Albuminlösung trotz ihrer stark sauren Reaktion keine freie Säure, denn sie coagulirt gut beim Kochen; sie ist so gut wie globulinfrei, denn beim starken Verdünnen mit Wasser trübt sie sich wenig oder gar nicht und ist die kleine rückständige Menge Globulin für den Versuch irrelevant. Die in der angegebenen Weise bereitete Albuminlösung zeigt bei der Verdauung dasselbe gesetzmässige Verhalten, wie eine Lösung von ganz globulinfreiem Albumin. Mit einer solchen Albuminlösung kann man eine grössere Zahl von Versuchen ausführen; sie widersteht wegen ihrer sauren Reaktion der Fäulniss länger, als eine alkalische Eiweisslösung und lässt sich, ohne Einfluss auf das Resultat, durch Zusatz von 0,2 g Thymol per Liter noch haltbarer machen.

Bei der polarimetrisch vorzunehmenden Bestimmung des Peptons ist noch darauf Rücksicht zu nehmen, dass das Eiereiweiss, wie Lehmann angiebt, Zucker enthält, welcher nachweislich in die Peptonlösung übergeht, und durch sein Rechtsdrehungsvermögen, gegenüber dem linksdrehenden Pepton, zu einer Fehlerquelle werden kann. Es müsste in diesem Falle, nach der Ermittelung des Drehungsgrades der Peptonlösung, diese mit Phosphorwolframsäure und Salzsäure völlig ausgefällt, vom Filtrat die Rechtsdrehung bestimmt und, nach der Reduction auf das ursprüngliche Volumen, der Linksdrehung der Peptonlösung hinzugezählt werden. Diese Sicherheitsmanipulation ist jedoch nicht immer nöthig, denn beim Stehen der Albuminlösung verschwindet, anscheinend durch alkoholische Gährung, der Zucker aus ihr vollständig.

Bei der Anstellung des Verdauungsversuches verfährt man in folgender Weise: man misst in ein Kölbchen zunächst die Albuminlösung entsprechend 1 g Albumin, fügt Wasser hinzu, dann Salzsäure mit 0,25 g HCl, dann das Pepsin, dessen Wirkungswerth bestimmt werden soll, und füllt schliesslich bis 100 ccm auf. Das Kölbchen wird hierauf in ein Wasserbad von 37,5° gebracht und 16 Stunden darin gelassen. Die Temperatur des Wasserbades muss möglichst auf der angegebenen Höhe gehalten werden. Nach Ablauf dieser 16 Stunden giesst man die Versuchsflüssigkeit in eine ca. 500 ccm fassende Schale, spült das Kölbchen mit Wasser aus und neutralisirt die Säure mit einer ca. 5procentigen Natronlauge von 1,059 bei 15° C., deren Titer auf die Verdauungssäure gestellt ist, indem man das berechnete Volumen aus einer Burette zufliessen lässt. Um nun alle Eiweisssubstanzen, mit Ausnahme des Peptons, zu entfernen, versetzt man die Flüssigkeit mit etwas essigsaurem Natron, und einer kaltbereiteten ca. 15procentigen Eisenchloridlösung und neutralisirt sehr sorgfältig mit der oben erwähnten Lauge. Hierauf wird die Schale mit Wasser ganz gefüllt und gekocht, wobei man darauf Bedacht nehmen muss, dass sich das Coagulum nicht in zu groben Flocken abscheidet. Die Flüssigkeit reagirt nach dem Kochen wieder sauer und enthält noch gelöstes Eiweiss; es muss daher das beschriebene Verfahren so lange wiederholt werden, bis jede Spur Eiweiss entfernt ist und eine Probe der klaren Flüssigkeit, in einem Reagensglase mit einer kleinen Quantität schwacher Ferrocyanwasserstofflösung überschichtet, an der Berührungsstelle, auch nach einiger Zeit, keine weisse Zone bildet. Ist auf diese Weise die Fällung vollständig geschehen, so kocht man auf ein kleines Volumen ein, bringt den Inhalt der Schale in einen Messcylinder, füllt bis 250 ccm auf, schüttelt häufig, lässt dann über Nacht stehen, filtrirt, entnimmt dem Filtrat 200 ccm, dampft fast bis zur Trockne ein und bringt den Rückstand auf 40 ccm. Die Lösung hat ersichtlicherweise nun dieselbe Concentration, wie wenn die sämmtlichen 250 ccm auf 50 ccm gebracht worden wären. Von dieserPeptonlösung nun bestimmt man die Drehung im 2 Dm.-Rohr. (*Z. f. physiol. Chem. IX. S. 577.*) *P.*

Therapeutische Notizen.

Pyridin gegen Asthma nach Germain Sée. Es werden 4—5 g des Mittels auf einen Teller gegossen und in einem ca. 25 cm Luft enthaltenden, geschlossenen Raume verdampfen lassen und so aspirirt. Die Einathmung soll 20—30 Minuten dauern.

Jodphenol gegen Keuchhusten nach Dr. C. G. Rothe in Altenburg. — Von einer Mixtur, bestehend aus: Acid. carbolic., Spir. Vini aa 0,05, Tr. Jodi gtt. 5, Aq. Menth. pip. 50,0 Tr. Bellad. 1,0, Syr. Diacodii 10,0 wird zweistündlich ein Theelöffel verabreicht, mehrere Wochen hindurch, bis zum völligen Aufhören des Krampfhustens. — Die Anfälle werden sehr bald weniger heftig, reduciren sich bald auf vier bis sechs in 24 Stunden, um in der Regel nach Verlauf von drei bis vier Wochen, unter Zurücklassung eines leichten Catarrhs ganz zu verschwinden.

Cholera-Arznei von Dr. F. Zechmeister. — Verf. wendet schon vor Koch's Entdeckung des Commabacillus, Sublimat bei Erkrankungen der Schleimhaut mit bestem Erfolge an. Gegen die Cholera empfiehlt er, um die Empfindlichkeit und Bewegung des Magens und der Därme herabzusetzen — Opium; die sich schnell erzeugenden und vermehrenden Bacillen tödtend — Sublimat; die sich verlierende Lebensthätigkeit anfachend — warmes aromatisches Getränk; schliesslich warme Umschläge und Frottiren. Für seine Arznei empfiehlt er folgende Formel: Tinct. Opii simpl. 2,0, Hydrarg. bichlor. corr. 0,02, Spiritus aromaticus 20,0. — S. Alle 1/4 Stunde den vierten Theil in warmem Thee zu nehmen. Wenn die bedenklichen Symptome getilgt, gebe man dem Patienten öfters einige Löffel Weinsuppe, mitunter auch etwas reines, mit Wein gemischtes Wasser.

Chinin gegen Keuchhusten von Dr. Sauerhering in Stettin. — Auf Grund zehnjähriger Erfahrungen empfiehlt Dr. S. gegen Keuchhusten Chinin; bei Säuglingen pro dosi 0,04—0,07, bei Kindern im 2. Lebensjahre 0,07 bis 0,1 g, im 3. und 4. Jahre 0,1—0,15, im 5. und 6. Jahre 0,15 bis 0,2, im 7. und 8. Lebensjahre 0,2 bis 0,25; Erwachsenen 0,5 pro dosi. Dr. S. verschreibt jedesmal 10 Dosen in Pulverform und lässt 3mal täglich ein Pulver nehmen. Diese 10 Dosen reichen, wenn Abends begonnen wird, 3 Tage aus. Dann folgt eine 3tägige Pause und am Abend des letzten Tages wird mit dem Einnehmen, der zweiten 10 Pulver begonnen; nach einer weiteren Pause von 3 Tagen werden die dritten 10 Pulver, ebenso wie die ersten, genommen. Es sind auf diese Weise 30 Pulver in 16 Tagen verbraucht und dadurch der Keuchhusten in der Regel beseitigt. (*Med. chir. Rdsch. XXVI. H. 18—21.*)

Jodol ist von Ciamician und Dennstedt hergestellt. Es entsteht durch Einwirkung von Jod auf das Pyrol C^4H^5N und entspricht seine chemische Zusammensetzung der Formel C^4J^4NH. Ein graubraunes, amorphes Pulver darstellend, ist es unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, löslich in warmem Spiritus, Aether und Essigsäure. Es werden ihm antiseptische Wirkungen zugeschrieben, doch sind die bisher angestellten spärlichen Versuche noch nicht maassgebend.

Ueber die Behandlung chronischer Durchfälle mit Eichelcacao, besonders im Kindesalter von Dr. Hasenclever und Dr. Michaelis. (D. Med. W. 1885—40.) In der unter Leitung des Prof. Senator stehenden Poliklinik des Augustahospitals wurde s. Z. auf Veranlassung des Professor Liebreich, bei mit Brechen verbundenen Durchfällen, ein neues Präparat „Eichelcacao“ in Anwendung gebracht, welches ausserordentlich günstige Wirkungen zur Folge hatte. Der Eichelcacao besteht aus Cacaopulver von

geringem Fettgehalt, den wasserlöslichen Bestandtheilen gerösteter Eicheln (d. h. ohne Cellulose) und einem geringen Zusatz von Zucker und geröstetem Mehl. Ein bis zwei Theelöffel des Präparates werden in eine kleine Tasse kalten Wassers eingerührt und dann unter stetem Umrühren zum Kochen erhitzt. Bei Beginn jeder Behandlung wurde der Eichelcacao dreimal täglich, nach eingetretener Besserung zweimal täglich angewandt. Säuglinge erhielten das Getränk aus der Saugflasche.

Das Präparat wurde wegen seines angenehmen Geschmacks anfangs und auch auf die Dauer gern genommen. — Die rühmlichst bekannte Firma „Gebrüder Stollwerck in Köln a. Rh." hat die Fabrikation dieses Präparates im Grossen übernommen und bietet dieses mit allen maschinellen Hülfsmitteln der Neuzeit versehene, durch seine vorzüglichen Leistungen bekannte, in der That grossartige Etablissement die beste Garantie für ein reines, gutes und stets gleichmässiges Präparat.

Gegen Psoriasis empfiehlt Elliot: Acid. pyrogallici 6,0—8,0; Acid. salicylici 2,0; Collodii elast. 60,0 zum Bepinseln, nach Erweichung durch warme Bäder. (*D. M. Z. VI. 89.*)

Cocainum muriaticum gegen Seekrankheit empfiehlt Schiffsarzt Dr. W. Otto auf Grund seiner auf 5 Rundreisen des Norddeutschen Lloyddampfers „Ems" gemachten Erfahrungen. Das Mittel wurde per os in wässriger Lösung

Rp. Cocain. muriat. sol. Merk 1,0
Aq. destill. 9,0
bis zu 3mal täglich

(am besten mit einem Stückchen Roheis) in der Einzledosis von 0,015—0,02 gegeben. Aufhören des Erbrechens und Wegbleiben der Brechneigung, sowie erquickender ruhiger Schlaf waren die beobachteten Erfolge, welche besonders bei seekranken Schwangeren sich bemerkbar machten. (*Durch D. M. Z. VI. No. 99.*)

Flores Ditanae digitifoliae, einer mexikanischen Pflanze, sollen schweisstreibende Wirkung haben. Das Infusum oder eine ätherische Tinktur dieser Blüthen soll, nach Prof. Prota-Giurles in Neapel, eine scharf ausgesprochene Wirkung auf die Milchdrüsen durch Sekretions-Vermehrung haben, während umgekehrt ein Infusum der Blätter von Rhamnus alalatemus und Ligustrum vulgare (3,0 : 150,0) die Milchabsonderung unterdrücken. (*Durch D. M. Z. VI. No. 103.*)

Strophantin, ein neues Herzgift, stellte Prof. Dr. Fraser aus dem Samen von Strophantus hispidus, einer in Central-Afrika wachsende Schlingpflanze dar. Die Fruchtkapseln dieser Pflanze sind 1 Fuss lang und enthalten 150—200 Samen, welche den Eingeborenen zur Bereitung des „Kombé-Pfeilgiftes" dienen. Das von Dr. Fraser dargestellte Strophantin erweist sich, unter dem Mikroskop, als aus lauter kleinen, verschieden geformten Krystallen bestehend. Wird es in Lösung einem Frosche subcutan eingespritzt, so bewirkt es Stillstand des Herzens und wirkt zweifellos auf die Muskelfasern des Herzens. Man stellt es in seiner physiologischen Wirkung dem Digitalin an die Seite, doch übertrifft es dasselbe noch an Wirksamkeit und unterscheidet sich noch in vielen wichtigen Punkten. (*Durch D. M. Z. VI. No. 104.*)

Sparteïnsulfat ist nach Prof. Germain Sée ein die Herzthätigkeit kräftigendes und regulirendes Mittel. 1 Decig. Sparteïnsulfat kräftigt den Herz- und Pulsschlag, regulirt den Rhytmus desselben und beschleunigt ihn in solchen Fällen, wo Verlangsamung durch Erschlaffung eingetreten ist. Diese Wirkungen sollen sich nach einer, spätestens nach einigen Stunden zeigen und drei bis vier Tage anhalten. (*Durch Berichte XIX. 32.*) *P.*

Vermischtes.

Ueber drei giftige Fischarten resp. deren Caviar berichtete Dr. Knoch in einem in der Gesellschaft praktischer Aerzte zu Riga im vorigen Jahre gehaltenen Vortrage, aus Veranlassung der im Herbst vorher sowohl in Riga, wie in Charkow beobachteten Vergiftungen in Folge des Genusses von Fischen (oder deren Caviar), welche zu der Familie der Schistothorax gehören und in den Flüssen Mittelasiens vorkommen. Es sind dies der Schist. argenteus, der Schist. orientalis, sowie der Schist. oxagensis; das Volk nennt sie „Marginki". Von diesen Fischen ist das rohe Fleisch und namentlich der Caviar giftig, obgleich beide gut aussehen und schmecken. Nur wenn, gleich nach dem Fange, Magen und Eingeweide entfernt und das Fleisch sorgfältig gekocht wird, kann es ohne schädliche Folgen genossen werden. Worin das Gift bestehe, sei unbekannt, doch wurden bei den vergifteten Versuchsthieren auffallend viel Bacillen im Blut gefunden. (*Durch M. chir. Rdsch. XXVI. S. 866.*)

Tyrotoxicon, das Käsegift, wird, nach Angabe von V. C. Vaughan, durch Faulenlassen von Käse dargestellt. Es wurde in langen nadelförmigen Krystallen erhalten, welche in Wasser, Chloroform, Alkohol und Aether löslich sind. Das kleinste sichtbare Krystallfragment auf die Zungenspitze gebracht, verursachte an der Applikationsstelle einen scharfen stechenden Schmerz und in wenigen Minuten Trockenheit und Konstriktion im Schlunde. Eine grössere Menge verursachte Uebelkeit, Erbrechen und Diarrhoë. Bei der Siedehitze des Wassers ist das Gift flüchtig und daher könnte nach Vaughan's Meinung giftiger Käse durch Erhitzen auf die angegebene Temperatur von dem Gifte befreit werden. (*Durch D. M. Z. VI. No. 95.*)

P.

Vom Auslande.

Ausdehnungscoëfficienten officineller Flüssigkeiten. — Für eine grosse Anzahl officineller Flüssigkeiten hat A. B. Lyons die Ausdehnungscoëfficienten bei verschiedenen Temperaturen mit grosser Genauigkeit bestimmt und dadurch einen höchst werthvollen Beitrag sowohl zur Untersuchung dieser Körper als auch zur physikalischen Chemie überhaupt gegeben. Die Arbeit ist mit zahlreichen Tafeln versehen, welche eine Wiedergabe auszugsweise nicht gestatten; wir begnügen uns daher, auf die Originalabhandlung hinzuweisen. Bemerkt sei, dass die Tabellen sich nicht nur auf Alkohol, Säuren, Ammoniak und Glycerin beziehen, sondern auch auf eine grosse Anzahl ätherischer Oele, auf Paraldehyd, Fuselöl, Kreosot und andere pharmaceutisch wichtige Substanzen. (*Pharmacist. XI. 1885.*) Dr. *O. S.*

C. Bücherschau.

Syllabus der Vorlesungen der speciellen und medizinisch-pharmaceutischen Botanik von Dr. A. W. Eichler, Professor der Botanik an der Universität zu Berlin. 4. verbesserte Auflage. Berlin 1886. Gebr. Bornträger (Ed. Eggers). — Eichler's Syllabus liegt in neuer Auflage vor. Ursprünglich als kurzer Abriss der Phanerogamenkunde geplant und schon zur Zeit, als Eichler noch Professor in Kiel war, in dieser Form ausgeführt, hat derselbe im Laufe des letzten Jahrzehntes durch vier Auflagen hindurch mannigfache Veränderungen erfahren. Zunächst fügte der Herr Verfasser die Cryptogamen hinzu, und nun hat derselbe sich in der vorliegenden Auflage auch entschlossen, zwei kurze einleitende Abschnitte, von denen der eine eine „Einleitung in das System", der andere „Vorbemerkungen über Blüthe und

Frucht der Phanerogamen“ enthält, vorauszuschicken. Durch den zweiten Abschnitt geht das Werkchen schon etwas über das selbstgesteckte Ziel hinaus, indem es auch die Morphologie in den Kreis seiner Betrachtung zieht. Allein gerade der aus der Morphologie ausgewählte Abschnitt rechtfertigt auf der anderen Seite dies Beginnen: es ist der wichtigste und der für die Systematik in erster Linie in Betracht kommende. Dazu kommt, dass es gewiss jedem nur willkommen sein kann, wenn der hervorragendste Blüthenmorphologe, den wir zur Zeit besitzen, einmal in gedrängter Kürze einen Abriss der wichtigsten Thatsachen dieses Wissenschaftszweiges giebt, über den er selbst seit Jahrzehnten gearbeitet hat und welchem auch sein Hauptwerk (Die Blüthendiagramme) gewidmet ist. Die Vorbemerkungen über Blüthe und Frucht der Phanerogamen“ umfassen nur wenige (8) Seiten, dennoch findet man in ihnen alle die Ausdrücke erklärt, die in Bezug auf Blüthe und Frucht in den folgenden speciell systematischen Abschnitten gebraucht werden. Daraus ist ersichtlich, dass der Herr Verfasser dem gleichen, von ihm ebenfalls empfundenen Bedürfnisse, dem ich in den „Grundlagen“ entgegenzukommen mich bestrebte, abzuhelfen für nöthig gefunden hat. Vielleicht hätten noch einige ebenfalls häufig gebrauchte Ausdrücke wie Obdiplostemonie, Abortus u. a. am angegebenen Orte Erklärung finden können. Der zweite neu hinzugefügte Abschnitt „Einleitung in das System“ giebt, ebenfalls in gedrängter Kürze, nach einer Präcision der Begriffe „Art“ und „Verwandtschaft“, im Sinne der Descendenztheorie, eine Darlegung der Principien, welche bei der Aufstellung der verschiedenen natürlichen Systeme maassgebend gewesen sind. In dem folgenden systematischen Theile folgt Eichler, was die Phanerogamen betrifft, im wesentlichen dem Jussieu'schen Systeme, und zwar der Form, die Brongniart (1843) und Alexander Braun diesem Systeme gegeben haben. Jedoch ist er auch des ersteren Enumération des genres de plantes nicht in allen Theilen gefolgt, sondern hat das System selbstständig weiter gebildet. Schon in der ersten Auflage trat diese selbstständige Weiterentwickelung auf Grund eigener und fremder neuerer Untersuchungen deutlich genug hervor und mit jeder neuen Auflage hat sich dies schärfer und prägnanter wiederholt, so dass man jetzt, will man nicht von einem Eichler'schen System schlechtweg reden, nun das im Syllabus angewandte als das Brongniart-Eichler'sche bezeichnen muss. Es ist jedenfalls besser, ein in seinen Grundzügen als gut erkanntes System zu acceptiren und weiter zu entwickeln, als durch Aufstellung neuer Eintheilungsprincipien die Zahl der Systeme um ein neues zu vermehren. Im Einzelnen macht sich die bessernde Hand des Autors überall geltend. Wenn schon in der ersten Auflage, einem von anderer Seite gegebenen Beispiele folgend, die Apetalen unter die übrigen Dicotylen vertheilt wurden, so kann es als nicht minder praktisch begrüsst werden, dass die „Pflanzen von zweifelhafter Verwandtschaft“ (Hysterophyta) ganz aus der Continuität mit den übrigen gelöst und als an das Ende als besondere Abtheilung gestellt worden. Während dieselben aber früher ganz am Ende des Ganzen standen, sind sie jetzt als „Anhang“ den Choripetalen, wo sie naturgemäss am ersten hingehören, beigesellt werden. Früher standen sie in der Gruppe der Calycifloren in der Nähe der Thymelaeaceen. Bezüglich der Reihenfolge der Chori- und Sympetalen ist auch hier das Princip festgehalten worden, dass die letzteren am Besten am Schluss des Systems abgehandelt werden, offenbar ohne dass der Autor dadurch andeuten will, dass sie höher stehen als die Choripetalen. Chori- und Sympetalen sind eben zwei gleichwerthige Aeste des gleichen Stammes.

Im Einzelnen sind zahlreiche Verbesserungen und besonders Zusätze und Erweiterungen vorgenommen worden. Es war dies durch geringes Zusammenschieben des Druckes ohne erhebliche Vergrösserung des Werkchens möglich, da die lapidare Kürze der Diagnosen in einer Zeile schon viel zu geben im Stande ist. Dieser „lapidarstyl“, wenn man das so nennen darf, ist es, der den „Syllabus“ für den Nichteingeweihten zu einem Buche mit sieben Siegeln macht. Für denjenigen aber, der in jene übrigens sehr einfachen Geheimnisse

eingedrungen ist, beleben sich die räthselhaften Zeichen, Buchstaben und Zahlen und er erkennt die unzähligen Vortheile, die gerade in dieser kurzen Ausdrucksweise liegen. Es wird dadurch eine Uebersichtlichkeit erzielt, wie durch kein zweites Mittel. Das ganze System wird klar und durchsichtig.

Ursprünglich war der „Syllabus" nur für die Eichler'schen Vorlesungen bestimmt. Ja, wie aus den Vorbemerkungen ersichtlich, ist er es auch jetzt noch. Allein er ist schon mit den früheren Auflagen weit über die Aufgabe, nur den Studirenden ein correctes „Heft" zu liefern, hinausgewachsen und zahlreiche Autoren, z. B. Flückiger, Husemann, Hilger, Enerssen haben das in ihm vorgetragene System acceptirt und ihren Werken zu Grunde gelegt. Man hat sich gewöhnt, das in dem Syllabus benutzte System als das zur Zeit beste und wissenschaftlich begründetste anzusehen.

Auch der der Systematik der Kryptogamen gewidmete Abschnitt ist stets den Ergebnissen der modernen Forschung angepasst worden. So finden wir auch in der neuen Auflage wichtige Aenderungen. Die Saccharomyceten sind (als erste Abtheilung) zu den Arcomyceten gestellt, also als selbstständige Gruppe gestrichen worden. Auch die Gruppen der Chlorophyceen, Conjugaten und Characeen sind zu einer Gruppe (Chlorophyceae) vereinigt worden. Dagegen figuriren die Flechten nicht mehr als Anhang zu den Arcomyceten, sondern als selbstständige (VII.) Gruppe der Pilze — mit Recht, da sich auch Basidiomyceten an der Bildung des Flechtenthallus betheiligen.

Auch die einzelnen Abtheilungen (z. B. die Bacterien) haben Erweiterungen erfahren. Man merkt eben auf jeder Seite die bessernde Hand, die nicht eher rastet, als bis sie für die sicher festgestellten Thatsachen den kürzesten Ausdruck gefunden. Kürze ist ja überhaupt die Signatur des Syllabus. Dies drückt schon sein eigenartiger Name aus, der ja nichts anderes als „Zusammenfassung" bedeutet. Wenn Syllabarium nicht zu schleppend klänge, wäre dies vielleicht noch besser gewesen, da wir gewohnt sind, mit dem Worte Syllabus einen ganz anderen, bestimmten Sinn zu verbinden, aber der kürzere Titel ist immer der bessere.

Zum Schluss noch einige Bemerkungen. Es würde sich vielleicht empfehlen, die Erklärung der Abkürzungen an den Anfang zu setzen. Dort sucht man sie doch zuerst. — Leider sind zwei Familiennamen beim Druck herausgesprungen. Auf Seite 35 ist Zeile 12 „2) Amaryllideae" und auf Seite 41 „3) Ceratophyllaceae" zu ergänzen. Trotz der mannigfachen Erweiterungen ist der Preis des Buches (Mk. 1,50) derselbe geblieben.

Tschirch.

Hager's Untersuchungen. Ein Handbuch der Untersuchung, Prüfung und Werthbestimmung aller Handelswaaren, Natur- und Kunsterzeugnisse, Gifte, Lebensmittel, Geheimmittel u. s. w. Zweite umgearbeitete Auflage. Herausgegeben von Dr. H. Hager und Dr. E. Holdermann. 8. und 9. Lieferung. Leipzig, Ernst Günther's Verlag. Preis der Lieferung 2 Mark. — Mit der neunten Lieferung schliesst der erste Band des Werkes; dieser Lieferung ist erfreulicherweise auch eine „Inhalts-Uebersicht des ersten Bandes" beigegeben, sodass nunmehr dem Käufer die Möglichkeit geboten ist, den fertigen Theil des Werkes auch benutzen zu können, was bei den seither erschienenen Lieferungen sehr mühsam und zeitraubend, wenn nicht unmöglich war. Zu wünschen ist, dass das in der letzten Zeit eingeschlagene etwas schnellere Tempo im Erscheinen der einzelnen Lieferungen bis zum Schlusse der Werkes anhalten möge.

Dresden. *G. Hofmann.*

Pharmaceutisch-technisches Manuale. — Anleitung zur rationellen Darstellung pharmaceutischer Präparate, Composita und Hilfsartikel, zur Bereitung officineller und nicht officineller Arzneimittel, sowie zum richtigen Betriebe der pharmaceutischen Nebenindustrie. Ein Handbuch für Apotheker von Gustav Hell, Apotheker und Fabrikbesitzer, Präsident der Oesterr. pharmac. Gesellschaft. I. Pharmaceutischer Theil. Arbeits- und Nachschlagebuch für Receptur und Defectur. Dritte umgearbeitete und wesentlich vermehrte Aufl. Troppau, Verlag von Buchholz & Diebel 1886. Preis 7 *M* 50 *₰*. — Der Titel des vorliegenden Werkes verspricht einen reichen Inhalt und man wird in der Erwartung eines solchen nicht getäuscht. Während die früheren Auflagen des Manuale speciell österreichische und ungarische Verhältnisse berücksichtigten, hat der Verf. diese dritte Auflage auch Deutschland und der Schweiz anzupassen gesucht. Das Manuale ist nunmehr ein vortreffliches Arbeits- und Nachschlagebuch geworden, für den Receptar sowohl wie für den Defectar; es enthält alle officinellen pharmaceutischen Präparate und galenischen Arzneimittel der Pharmakopöen der genannten Staaten, sowie auch alle gangbaren nichtofficinellen Composita und zahlreiche Receptformeln österreichischer und deutscher Kliniker. Höchst instructiv sind die den einzelnen Arzneiformen vorausgeschickten ausführlichen Anleitungen zur Darstellung derselben, wie zu den Verbandstoffen, Gelatine-Präparaten u. s. w.

Das Manuale kann bestens empfohlen werden; bemerkt mag noch sein, dass der (vorliegende) I. Theil von dem II. Theile, der die pharmaceutische Nebenindustrie umfasst, vollkommen unabhängig und für sich abgeschlossen ist.

Dresden. *G. Hofmann.*

Die chemischen Gleichungen der wichtigsten anorganischen und organischen Stoffe von Dr. M. Biechele. II. Hälfte. Preis der compl. Ausgabe M. 13,50. — Die erschienene 2. Hälfte des genannten Werkes hat die Erwartungen in vollem Umfange gerechtfertigt, die wir beim Erscheinen des 1. Theiles hegten. Das Buch bringt für jeden irgendwie interessanten Körper die Bildungs- und Zersetzungsformeln, und erklärt in übersichtlicher, leicht verständlicher Form die Vorgänge bei der Prüfung der Substanzen. Die anorganischen Körper erfreuen sich ausführlichster Berücksichtigung. Bei den organischen dagegen musste eine Beschränkung eintreten, die bei der ungeheuren Ausdehnung des Stoffes ohne Zweifel gerechtfertigt erscheint. Wir finden hier in Folge dessen in erster Reihe die officinellen Präparate der zweiten deutschen und der österreichischen Pharmakopöe in der üblichen Weise besprochen, und an diese reihen sich dann eine Anzahl pharmaceutisch-interessanter Körper, die dann allerdings in gedrängtester Kürze besprochen werden. Wünschenswerth wäre es gewesen, dass an gewissen Stellen dieses Princip nicht allzu scharf gehandhabt worden wäre; der Text leidet leicht darunter; es hätte zum Beispiel die Darstellungsweise des Rohrzuckers etwas ausführlicher behandelt werden können, wodurch in dem betreffenden Kapitel eine fühlbare Lücke glücklich vermieden worden wäre. Nichts desto weniger bildet das nun vollendete Werk eine werthvolle Bereicherung unserer Fachlitteratur.

Greussen. *Vogtherr.*

Chemisch-technisches Repertorium. Uebersichtlich geordnete Mittheilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobsen. 1886. I. Halbjahr, 1. Hälfte. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin 1886, R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung. — Vierteljährlich erscheint ein Heft.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 8. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Beiträge zur Kenntniss pharmaceutisch wichtiger Gewächse.

Von **Arthur Meyer**, Göttingen.

VIII. Ueber die Knollen der einheimischen Orchideen.

(Schluss.)

c. Einige allgemeine Bemerkungen über die Wurzeln der Orchideen und den Bau des Gefässcylinders der Knollenwurzel von Orchis purpurea.

Die dünnen Nebenwurzeln von Orchis purpurea (Fig. 15 *A*, *w*) besitzen stets den typischen Bau der monocotyledonen Wurzeln. Ihr Spitzenwachsthum scheint relativ bald zu erlöschen, so dass man über den normalen Bau ihres Vegetationspunktes sich wahrscheinlich am besten im August, wenn sie eben aus der Achse hervorbrechen, orientiren kann, während der Vegetationspunkt an der erwachsenen Wurzel, im Frühjahr, allerhand Anomalien zeigt. Die Wurzeln besitzen eine verkorkte Epidermis, keine äussere und eine einfache innere Endodermis, deren Radialwände allein verkorkt sind. Zwischen Oberhaut und Endodermis liegen etwa 10 Lagen von Parenchymzellen. Das radiale Gefässbündel ist 6—9strahlig (6- bis 9-arch). Bei anderen Orchis-Arten ist die unter der Epidermis liegende Zellschicht entweder theilweise (Orchis sambucina) oder ganz verkorkt (so Orchis latifolia, welche 12strahlige Wurzeln besitzt), so dass eine äussere Endodermis vorhanden ist. Aehnlich verhalten sich die Wurzeln von Epipactis palustris, von Listera ovata, welche meist ein 5strahliges Gefässbündel besitzen. Es herrscht also, wie es scheint, zwischen den dünnen Nebenwurzeln unserer Orchideen im Wesentlichen Uebereinstimmung des Baues.

Bei Spiranthes aestivalis dienen einige Wurzeln, welche sich verdicken, als Reservestoffbehälter; doch auch bei diesen findet nur insofern eine Aenderung des normalen Verhaltens statt, als die

Wurzel noch schneller ihr Längswachsthum einstellt als die dünnen Seitenwurzeln von Orchis purpurea und ihr Rindenparenchym und das Parenchym des Gefässbündels relativ mächtig entwickelt. Diese verdickte kurze Wurzel besitzt meist ein octarches Gefässbündel, dabei eine innere und eine wohl ausgebildete äussere Endodermis. Die reichlich mit Wurzelhaaren versehene Epidermis zeichnet sich durch die spiralig verdickten Wände ihrer Elemente aus. Einen ganz ähnlichen Bau auch in Bezug auf die Epidermis zeigen die kurzen, wohl nicht als Reservestoffbehälter dienenden kräftigen Wurzeln von Haemaria discolor, eine ebenfalls feuchte Standorte liebende, in Gewächshäusern oft cultivirte Form, und wahrscheinlich wird sich auch unsere gern in feuchtem Moos lebende Goodyera repens ähnlich verhalten. Auch bei den saprophytischen Orchideen mit etwas stärker verdickten Wurzeln, bei Neottia Nidus avis (20) und bei Wullschlaegia (2, p. 427), verhalten sich die Wurzeln insofern ähnlich wie die von Spiranthes, als auch bei ihnen die Verdickung wesentlich durch Vermehrung des Rindenparenchyms zu stande kommt. Wullschlaegia besitzt neben den verdickten Wurzeln noch dünne, welche normal gebaut sind, und nur durch die einseitig verdickten Wände der inneren Endodermis etwas auffallen. Bei Nettia betheiligt sich auch das Parenchym des Gefässcylinders in geringem Grade an der Verdickung der Wurzel, während dies bei Wullschlaegia nicht stattfindet. Eigenthümlich ist bei letzterer Pflanze der Bau des Gefässbündels in dem dicksten Theile der verdickten Wurzel. Der Basttheil des Bündels umlagert dort den Siebtheil beinahe völlig, so dass fast eine concentrische Anordnung der beiden Theile des Gefässes zustande kommt.

Etwas abweichend sind bekanntermaassen die Luftwurzeln der tropischen Orchideen gebaut. In den einfachsten Fällen, wie bei Vanilla planifolia, sind diese Wurzeln nur dadurch von anderen Orchideenwurzeln unterschieden, dass die Elemente der einschichtigen Epidermis Tracheïden sind, welche ähnlich wie die Epidermiszellen von Spiranthes faserförmig verdickte Wände besitzen. In ausgezeichneteren Fällen bildet sich an Stelle der Epidermis eine mehrschichtige Tracheïdenhülle, sonst bleibt äussere und innere Endodermis nach Lage und Ausbildung normal, ebenso wie alle anderen Theile der Wurzel.

Viel weiter als alle diese wenig oder nicht verdickten Wurzeln weichen die stark verdickten Knollenwurzeln von Orchis purpurea vom normalen Baue ab. Bei ihnen ist die äussere Endodermis

nicht ausgebildet, das Rindenparenchym auf eine einzige Zellschicht reducirt, das Parenchym des Gefässcylinders ungemein massig entwickelt und statt einer Anzahl von strahlig angeordneten Tracheensträngen und Siebsträngen haben sich in dem Parenchym eine Anzahl von radialen Gefässbündeln entwickelt, von welchen jedes durch eine eigene Endodermis abgeschlossen wird wie das einzelne radiale Bündel einer normalen Wurzel. Wahrscheinlich werden die spitzen Knollenwurzeln von Platanthera bifolia, montana, hyperborea etc. ganz gleiche anatomische Verhältnisse zeigen wie die runden. Es steht mir augenblicklich keine derartige Pflanze zur Verfügung. Bei Orchis latifolia, deren Knollenwurzel sich bekanntermaassen verzweigt (handförmige Knolle), verhalten sich die schlanken Zweige fast genau so wie die runden einfachen Knollenwurzeln.

Diese dünnen Zweige unterscheiden sich nur dadurch von den Knollenwurzeln von Orchis purpurea, dass eine geringere Anzahl radialer Bündel in ihnen verlaufen und dass das einschichtige Rindenparenchym, wie es scheint, nicht entwickelt wird. Es lässt sich nur eine Epidermis und eine direct an sie grenzende, wie die Epidermis verkorkte Schicht, die wir also als eine Endodermis bezeichnen müssen, nachweisen. Allerdings ist noch eine dritte kleinzellige Schicht vorhanden, welche nicht verkorkt ist, und erst auf diese folgt das grosszellige Parenchym des Gefässcylinders. In dem dickeren Theile der Knollenwurzel, an deren Basis, sind die radialen Bündel zahlreicher, und das Parenchym des Gefässcylinders ist massiger entwickelt. Die Zweige werden nach Hofmeisters Notiz (12) durch Gabelung des Vegetationspunktes angelegt. Ich habe nur eine Wurzel (März) untersucht, so dass ich sichere Angaben über letzteren Punkt nicht machen kann; doch scheint mir die Sache so einfach nicht zuliegen.

Nach diesen vergleichenden morphologischen Betrachtungen können wir uns nun fragen, wie wir die radialen Gefässbündel im Innern des Gefässcylinders der Knollenwurzel aufzufassen haben im Hinblick auf den Bau des normalen Gefässcylinders der Orchideenwurzel. Im rein vergleichend morphologischen Sinne lässt sich diese Frage nicht beantworten. Die Theile der Rinde liessen sich noch direct als wenig veränderte Rindentheile der normalen Nebenwurzeln, sowohl nach ihrer Entstehung, als nach ihrem Baue im fertigen Zustande erkennen; in den durch eine Endodermis abgeschlossenen Bündeln des Gefässcylinders treten uns dagegen Gebilde

entgegen, welche von den Siebsträngen und Tracheensträngen der normalen Nebenwurzel völlig abweichen und sich nicht mit ihnen direct vergleichen lassen. Wenn wir aber die Orchisknolle mit den nachher kurz zu besprechenden Knollen von Ranunculus Ficaria und von Aconitum Napellus vergleichen, so ist die Annahme nicht von der Hand zu weisen, dass wie dort, auch hier die Knollenwurzel eine im Laufe der Entwickelung der Species veränderte normale Nebenwurzel ist.

So müssen wir denn unsere Frage im phylogenetischen Sinne stellen und versuchen, ob wir eine Hypothese für das Zustandekommen des anormalen Baues finden können, welche sich durch einige weiter her geholte morphologische Analogien plausibel machen lässt.

Der Gefässcylinder der Knollenwurzel von Orchis ist ungemein stark verdickt. Betrachten wir andere monocotyledone Wurzeln, welche einen ähnlich mächtigen Gefässcylinder besitzen z. B. dicke Palmenwurzeln oder eben so dicke Luftwurzeln der Pandanaceen, so finden wir, dass bei ihnen der Gefässcylinder in den allermeisten Fällen einen anormalen Bau erhält. In der Peripherie des Gefässcylinders findet man allerdings noch radial gestellte Siebtränge und Tracheenstränge in regelmässiger Anordnung liegen, die in ihrer Gesammtheit die Elemente eines normalen radialen Gefässbündels repräsentiren würden, aber es treten dann meist im Innern des breiten Gefässcylinders, also innerhalb dieses normalen Kranzes, isolirte Tracheenstränge oder Siebstränge auf oder auch nicht selten unregelmässig collaterale oder auch schliesslich, wie bei Pandanus utilis, zahlreiche, fast durchgehends, wenn auch theilweise unregelmässig, radial gebaute Gefässbündel.

Betrachten wir nun die Anordnung der Meristemgruppen der radialen Gefässbündel in einer jungen Orchisknolle, wie sie uns z. B. Fig. 32 darbietet, so sehen wir, dass in der Peripherie ein ganz regelmässiger Ring von Meristemgruppen liegt, im Innern eine Reihe unregelmässig zerstreuter Meristeme auftritt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der äussere Ring von Bündelmeristemen den Meristemgruppen der Pandanus-Wurzel entsprechen, aus denen die normal angeordneten peripherischen Sieb- und Tracheenstränge hervorgehen. Während sich bei Pandanus nur die inneren Meristemstränge zu geschlossenen Gefässbündeln entwickeln, die äusseren noch zu Siebsträngen und Tracheensträngen, bilden sich bei Orchis alle Meri-

stemstränge zu radialen Gefässbündeln um. Es ist nun wohl nicht unwahrscheinlich, dass sich im Laufe der phylogenetischen Entwickelung die Anomalie in dem eben angedeuteten Sinne und zwar so ausgebildet hat, dass mit der Verdickung der Wurzel zuerst neue radiale Bündel im Innern des Gefässcylinders aufgetreten sind, und dass dann später auch die peripherischen Meristemstränge nicht mehr den normalen Entwickelungsgang innehielten, sondern sich zu radialen Gefässbündeln ausbildeten.

Wir wollen zum Schlusse noch einen Blick auf die Knollen von Ranunculus Ficaria und Aconitum werfen. Die Knollen dieser Pflanzen sind bei den blühreifen Exemplaren ganz analoge Gebilde wie die Knollen von Orchis purpurea. Sie entstehen wie diese aus einer Achselknospe, aus deren Achse eine Nebenwurzel hervorbricht, welche sich verdickt und mit der Knospe von der Mutterpflanze loslöst. Bei Ranunculus behält die Knollenwurzel den primären Bau einer dicotyledonen Wurzel bei. Es ist eine Nebenwurzel, welche ihr Wachsthum bald aufgiebt, also sehr kurz bleibt, dagegen ihr Rindenparenchym relativ stark entwickelt und nach ihrer Ausbildung die Wurzelhaube in ähnlicher Weise abwirft, wie die Knollen von Orchis. Bei Aconitum Napellus dagegen behält die Knollenwurzel alle Eigenschaften einer normalen dicotyledonen Wurzel bei; sie besitzt im Jugendstadium einen normalen Bau und verdickt sich, nach Bildung eines Cambiumringes, in wesentlich normaler Weise, ja sie erzeugt selbst ein kräftiges System von Wurzelzweigen.

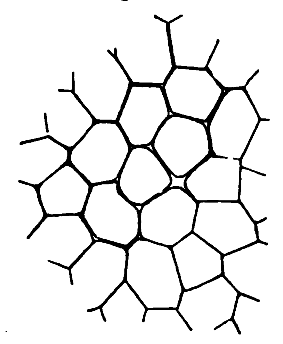
d) Die Schleimzellen der Knollenwurzel von Orchis purpurea.

Die Schleimzellen von Orchis purpurea scheinen auf den ersten Blick einen sehr einfachen Bau zu besitzen. Es macht in der That den Eindruck, als bestände der ganze Inhalt aus einem homogenen Schleime, in dessen Mitte ein sehr kleines Raphidenbündel eingebettet läge, als wären Plasma und Zellkerne verschwunden. So schildert in der That auch Frank in seiner für ihre Zeit vorzüglichen Abhandlung über die Schleime (19) den Sachverhalt. Sieht man genauer nach, so fällt es auf, vorzüglich, wenn man recht üppig entwickelte Knollen von Orchis purpurea (auch von Orchis latifolia, Ophrysarten etc.) im frischen Zustande oder mit Alkohol gehärtet untersucht, dass alle Schleimzellen aus den mittleren Regionen der Knolle, also alle diejenigen, deren Schleim später resorbirt wird, ein eigenthümliches Netz auf ihrer Wandung erkennen lassen.

Behandelt man die dünne Wandung der Schleimzelle mit Chlorzinkjod, so findet man, dass sie sich blau färbt, dass sie also aus Cellulose besteht und man sieht dann, dass sie sehr fein getüpfelt ist. Da wo sich zwei Schleimzellen direct berühren, ist die Cellulosemembran äusserst dünn, ebenfalls sehr fein punktförmig und ziemlich dicht getüpfelt.

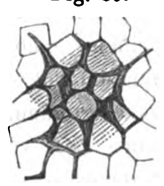
Das Netz färbt sich bei dieser Behandlung braun; es findet sich auf allen Zellwänden, auch auf beiden Wänden der erwähnten dünnen Trennungswand zweier Zellen. Das Netz liegt der Wand nur auf, steht nicht damit in Verbindung und widersteht der Einwirkung von SO^4H^2, welche die Wand löst. Mit Hansteins Anilinviolett färbt sich das Netz leicht. Seine Substanz ist sehr stark lichtbrechend. Das Netz ist meist sehr regelmässig, so wie es in Fig. 38 abgebildet ist, seltener unregelmässig, ungleich dick und körniger. Es ist ein Netz,[1] kein Beleg mit erhabenen Leisten. Dieses Netz scheint aus dem Plasma der Zelle hervorgegangen zu sein. Zuerst spricht dafür, dass man in manchen Schleimzellen besonders dichte Stellen im Netze antrifft, die meist an diesen Stellen einen Beleg bilden und sicher aus dem desorganisirten Zellkerne hervorgegangen sind (in Fig. 39 ist eine solche Stelle abgebildet), ferner sprechen weiter unten mitzutheilende entwickelungsgeschichtliche Thatsachen für diese Annahme.

Fig. 38.



Ein Stück des Plasmanetzes von der Wand einer grossen Schleimzelle. 1000fach vergr.

Fig. 39.



Rest des Zellkerns aus einem Plasmanetze.

Ein fernerer Punkt, welcher die Einfachheit der Verhältnisse in Frage stellt, ist die eigenthümliche Structur des Schleimes, welche zu Tage tritt, wenn man ihn mit Reagentien behandelt. Wir wollen die Reagentien, welche man bei mikroskopischen Untersuchungen der Schleime

1) Ich will hier besonders darauf aufmerksam machen, dass dieses Netz „ein Netz aus Plasma", kein Netz im Plasma ist. Es hat also nichts mit der Netzstructur des Plasmas zu thun, welche manche Autoren glauben annehmen zu müssen.

zweckmässig anwendet, und das Verhalten der Schleimmasse der Orchisknolle zu denselben hier nacheinander schildern.

1) Wasser. In Wasser quillt der Schleim ungemein stark.

2) Es mag zuerst als ein sehr brauchbares Reagens **der Bleiessig** erwähnt sein, dessen Anwendung gestattet, Schnitte frischer Schleimzellen in wässriger Flüssigkeit zu betrachten, ohne dass ein Verquellen der Schleimmasse eintritt. Die Anwendung dieses Reagens ist neu, und wird in manchen Fällen gute Dienste leisten. Der Schleim quillt also in Bleiessig nicht, selbst dann nicht, wenn man zum Sieden erhitzt.

3) Jod in Substanz und Wasser färbt den Schleim nur schwachgelb.

4) Chlorzinkjod, ebenso Jod und Schwefelsäure färben den Schleim nicht oder nur gelb. (Frank giebt Violettfärbung an, was wohl von hier und da, wie wir sehen werden, eingelagerter Stärke herrührte oder von deren Spaltungsprodukten).

5) In Kupferoxydammoniak quillt der Schleim sehr stark.

6) **Kupferoxyd und Aetzkalilösung.** Dieses Reagens ist ein bei Untersuchung von Schleimzellen ebenfalls vorzügliches Hülfsmittel. Legt man Schnitte der Knolle in eine mässig concentrirte Lösung von Kupfervitriol einige Minuten hinein, so quillt der Schleim aus den angeschnittenen Zellen heraus, während die geschlossenen Zellen denselben nicht entlassen. Bringt man den Schnitt dann in eine Lösung von Aetzkali und lässt ihn einige Zeit darin liegen, so färben sich die Schleimmassen prachtvoll blau, verquellen aber nicht weiter.

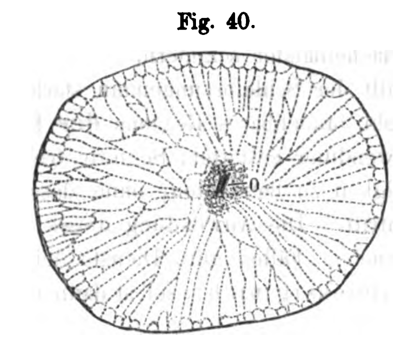
Der ausgetretene Orchisschleim zeigt nach dieser Behandlung überall eine sehr eigenthümliche Struktur. Seine ganze Masse erscheint von Canälen durchzogen, welche schwächer lichtbrechend sind, als die umgebende Schleimmasse. Der Durchmesser dieser Canäle nimmt mit der Stärke der Quellung zu; die Canäle scheinen präformirt zu sein und bei der Quellung nur sichtbar zu werden. Es ist dies eine derjenigen Erscheinungen, welche gegen die Einfachheit des Baues der Schleimmasse spricht.

Fig 39*a*.

Trophoplast aus einer Knolle vom 4. Juli. Alkoholmaterial. 1000fach vergrössert.

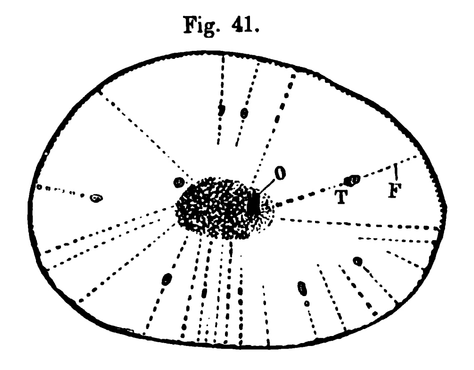
7) Jodtinctur und Glycerin. Legt man Schnitte durch Alkoholmaterial erst eine Zeit lang in Jodtinctur, dann in Glycerin, so sieht man fast stets den Schleim von Vacuolenreihen durchzogen,

Fig. 40.



Schema des Verlaufes der Kanälchen, welche bei Behandlung der Schleimzelle mit Jodtinktur und concentrirter Schwefelsäure zum Vorschein kommen. — *O* Oxalatbündel.

Fig. 41.



Schleimzelle aus Alkoholmaterial, nach Behandlung mit Jodtinktur und Einlegen in Glycerin. 100fach vergrössert. — *O* Oxalatbündel. — *T* Trophoplast (Chromatophor). — *F* Plasmafaden.

welche von der Peripherie der Zelle nach dem Centrum laufen. In den kleinen Vacuolen sieht man stets braune Körnchen liegen. Das Centrum der Zelle ist mehr oder weniger hohl. Die Wand der kleinen Höhle ist körnig rauh und es liegt der körnigen Wand das Oxalatbündelchen an und ist von einer körnigen Masse umgeben. Nicht selten sieht man hierbei einzelne grössere oder zahlreiche, zu einer Masse vereinte kleinere Stärkekörnchen, welche entweder frei in einer Vacuole liegen oder von einer dichteren, braun gefärbten Masse umgeben sind, innerhalb einer solchen Vacuolenreihe. Hier und da findet man am gleichen Orte nur braun gefärbte Klümpchen. Figur 41 giebt ein Bild dieser Erscheinung. In erwachsenen Schleimzellen besitzen die Stärkemassen gewöhnlich die in der Figur verdeutlichte Lage. In Fig. 39a ist ein solcher bläuender, Stärkekörner einschliessender, braun gefärbter Klumpen abgebildet.

8) Jodtinktur und Schwefelsäure. Legt man Schnitte der lebenden Knolle erst einige Minuten in Jodtinktur, nimmt sie dann aus derselben heraus und trägt sie sofort in concentrirte Schwefelsäure ein, so tritt ein System von Canälen hervor, welches theils von braun gefärbten Körnchen, theils, wenn viel Jod vorhanden war, mit ausgeschiedenen Jodkörnchen erfüllt ist. Eine schematische

Darstellung des Verlaufes dieser Kanäle habe ich in Fig. 40 gegeben. Sie setzen sich an die Maschen des Netzes an und laufen bis zum Centrum der Zelle, indem sie sehr häufig miteinander anastomosiren.

An frischem Material, welches in Wasser liegend oder trocken betrachtet wird, sieht man in intacten Zellen bei sehr genauer Beobachtung Erscheinungen, welche sich in Zusammenhang mit dem bisher Geschilderten bringen lassen. Man bemerkt nämlich dort einmal, dass die Zelle stets in der Mitte eine körnig erscheinende Höhlung besitzt, dass ferner nach dieser Höhlung zu von den peripherischen Netzen aus einzelne dicke Fäden stärker lichtbrechender Masse hinlaufen, welche hier und da miteinander anastomosiren. (Dünnere Fäden würde man bei der geringen Verschiedenheit des Lichtbrechungsvermögens von Schleim und Fäden nicht sehen können!) Die Deutung aller dieser Erscheinungen ist allerdings etwas gewagt, ich glaube jedoch, dass ich mit der folgenden Auffassung das Richtige treffe.

Die Schleimzellen besitzen danach einen netzförmigen Plasmabeleg, von dessen Fäden und Knoten aus theilweise kurze Plasmaplatten, die sich bald in Fäden auflösen, theilweise dickere und dünnere, meist äusserst feine Fäden nach der Mitte der Zelle zu laufen, welche miteinander mehr oder weniger reichlich anastomosiren und sich zu einem inneren Plasmabelag vereinigen, welcher die meist enge centrale Höhlung auskleidet. In diesem Belag liegt wahrscheinlich auch das Oxalatbündel eingebettet. Der Zellkern ist zerstört; Trophoplasten oder Chromatophoren finden sich eingelagert in die Plasmafäden und erzeugen die Stärke.

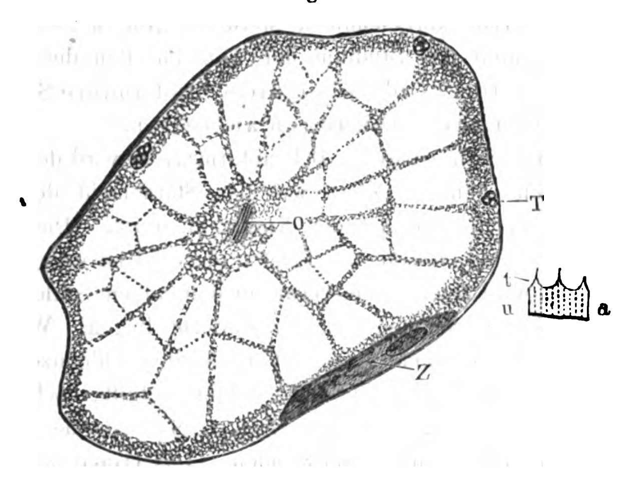
Um nicht zu langweilen, habe ich die Ueberlegungen, welche zu dem mitgetheilten Schlusse führen, nicht wiedergegeben, bei genauerer Betrachtung der Thatsachen wird man keine finden, welche gegen meine Anschauung spricht. Einige Beobachtungen an den Schleimzellen des Blüthenschaftes, die ich an Alkoholmaterial anstellte, sprechen auch zu Gunsten dieser Anschauung. Auch die Entwickelungsgeschichte der Schleimzellen der Orchisknolle spricht, so weit ich sie verfolgt habe, für die gegebene Erklärung der Thatsachen. Ich lege auf meine Beobachtungen über die Entwickelung und Lösung des Schleimes keinen sehr grossen Werth, da ich dieselben

nur an Alkoholmaterial anstellen konnte, doch will ich, um eine Grundlage für weitere Untersuchungen zu bieten, das mittheilen, was ich sehen konnte.

Entwickelungsgeschichte der Schleimzellen.

Schon bei Untersuchung eines kaum 7 mm langen Knöllchens von Orchis purpurea (März) findet man in den Regionen der Knollenwurzel, in welchen die Ablagerung der Stärke eben beginnt, also etwa in der Mitte der Knolle, sehr viele, vielleicht alle Schleimzellen angelegt und mit Schleim gefüllt. Die Zellchen sind dann aber selbstverständlich noch sehr klein. So kleine Knollen eignen sich aber deshalb schlecht zur Untersuchung der Entwickelungsgeschichte, weil man nur wenige Stadien der Entwickelung bei einander hat und meist solche von peripherisch liegenden Zellen mit grossen Oxalatbündeln. Man wählt am besten Knollen wie die in Fig. 18, K^{III} abgebildete für die jüngsten und mittleren Stadien der Zellen. Die jüngsten Stadien der grossen Schleimzellen der Knollenmitte findet man dann etwas unterhalb der Region *d*. Dort erscheinen die Schleimzellen meist noch beträchtlich in der Richtung der Achse der Knolle gestreckt; sie sind oft noch viermal länger als breit. Der Zellkern liegt der Wand an und ein relativ dicker Plasmabeleg ist vorhanden. Das Innere der Zelle ist von einer Schleimmasse erfüllt, in deren Mitte meist ein sehr kleines Bündelchen von Kryställchen liegt; Frank's Fig. 21 und 22 entspricht diesem Stadium, doch hat Frank Zellen mit sehr grossen Oxalatbündeln gewählt, also wahrscheinlich nicht die Anfangsstadien der später so enorm wachsenden centralen Schleimzellen, sondern der peripher liegenden Schleim- und Oxalatzellen. Für diese Annahme spricht auch ihre sehr erhebliche Grösse. Ob der Schleim hier schon von zarten Plasmafäden durchsetzt ist, kann ich nicht entscheiden; es ist aber nach dem sogleich zu beschreibenden etwas älteren Stadium wahrscheinlich. Beobachtet man die Schleimzellen in einem Querschnitte durch die Region *c* der Fig. 18, K^{III}, so sieht man, dass die Oxalatkryställchen ebenfalls in der Mitte der Zellen liegen. Das Plasma der Zelle lässt jetzt eine sehr charakteristische Anordnung erkennen. Die Wand der Zelle wird von einem dicken, feinkörnigen Plasmabelag eingenommen, in welchem der auffallend homogene, stark lichtbrechende Zellkern (Fig. 42) mit seinem Nucleolus liegt. Diese peripherische Plasmamasse scheint

Fig. 42.



Schematische Abbildung des Querschnittes einer noch stark gestreckten Schleimzelle aus der Region *c* der Figur 18, K^{III}. 750fach vergrössert. *Z* Zellkern. — *O* Oxalatbündel. — *T* Trophoplasten mit Stärkekörnern. — *a* muthmaasslicher Fadenbau der dichteren Plasmamasse; *u* Zellwand.

Schleim einzuschliessen; vielleicht besteht sie schon aus feinen Plasmafäden, die zwischen sich Schleim ablagern, wie ich es in Fig. 42, *a* skizzirt habe. Diese Verhältnisse sind an Alkoholmaterial nicht zu entscheiden. Von dem peripheren Plasmabeleg, in welchem man hier und da Stärkekörner findet, laufen nach der Mitte der Zelle zu Plasmafäden, welche miteinander anastomosiren, wie es in Fig. 42 angedeutet ist. Die Fäden vereinigen sich in einer centralen Plasmamasse, welche auch das Oxalatbündel einzuschliessen scheint. In der Region *a* der Knolle K^{III}, Fig. 18 sind die Zellen etwas grösser, ihr Plasma besitzt dieselbe Anordnung. Ein peripherisches Plasmanetz ist noch nicht zu erkennen.

Untersucht man Knollen wie K^{III}, Fig. 19, so findet man in der Spitze noch gestreckte Schleimzellen vom Baue der beschriebenen. In der Region *a* sind die Zellen schon ziemlich abgerundet, das Fadenwerk des Plasmas ist deutlich zu erkennen und der Schleim scheint sich hauptsächlich zuerst in der Peripherie der Zelle abzulagern. Das periphere Plasmanetz beginnt sich oberhalb der Region *a* zu bilden, dort geht auch der Kern nach und nach zu Grunde. Ueber die Entstehung des Plasmanetzes bin ich nicht ins Klare gekommen. In der oberen Region der Knolle sind die Schleim-

zellen schon völlig ausgebildet. Weitere Untersuchungen müssen an frischem Materiale vorgenommen werden. Am weitesten wird man vielleicht durch das Studium der Schleimzellen des Blüthenschaftes kommen. Ich werde über diese und andere Schleimzellen weitere Untersuchungen anstellen.

Lösung des Schleimes. Bekanntermaassen wird der Schleim der Schleimzellen eben so gelöst wie das Stärkemehl der Parenchymzellen, wenn die Knospe der Knolle austreibt. Die Lösung des Schleimes beginnt, sobald die Lösung der Stärke energisch vor sich geht. Sie wird zuerst bemerkbar in denjenigen Schleimzellen, welche am weitesten von den Gefässen entfernt liegen. Wenn fast alle Stärke gelöst ist, findet man oft noch die Schleimzellen der Gefässbündelumgebung fast völlig mit Schleim gefüllt; doch werden auch diese Zellen zuletzt entleert. Am 1. Mai ist meist Stärke und Schleim aus der Knolle verschwunden. Das Oxalat wird dabei, wie es scheint, auch völlig gelöst; ich konnte wenigstens meist schon in halb entleerten Zellen kein Oxalat mehr finden. So lange noch Schleim in der Zelle liegt, scheint auch das Plasmanetz erhalten zu bleiben. Wie sich das Plasma bei der Lösung sonst verhält, habe ich nicht untersucht.

Litteratur-Verzeichniss.

1. Thilo Irmisch, Zur Morphologie der monocotylischen Knollen- und Zwiebelgewächse. Berlin 1850.

2. Friedrich Johow, Die chlorophyllfreien Humusbewohner West-Indiens. Pringsheims Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik. Band XV. Heft 3. p. 441.

3. H. G. Reichenbach fil., Orchideae in Flora germanica recensitae additis orchideis Europae reliquae, reliqui Rossicii imperii, Algerii ergo etc. Lipsiae 1851.

4. Dr. Ernst Pfitzer, Grundzüges einer vergleichenden Morphologie der Orchideen. Heidelberg 1882.

5. Pfitzer, Verhandlungen des naturh. med. Vereins in Heidelberg. 1880. Bd. 2. p. 23.

6. Treub, Notes sur l'embryogénie de quelques Orchidée. Amsterdam 1879. Aus Natuurk. Verh. der Koninkl. Akademie. Deel XIX.

7. Beer, Praktische Studien an der Familie der Orchideen. Wien 1854.

8. Beer, Beiträge zur Morphologie und Biologie der Familie der Orchideen. Wien 1863. (Nicht gesehen).

9. Irmisch, Beiträge zur Biologie und Morphologie der Orchideen. Leipzig 1853.

10. Fabre, De la germination des Ophrydées etc. Annales des sciences naturelles. III. série. vol. V. pag. 163.

11. Russow, Betrachtungen über Leitbündel und Grundgewebe. 1875. S. 50.

12. Hofmeister, Morphologie. S. 426.

13. J. Reinke, Zur Kenntniss des Rhizoms von Corallorhiza und Epipogon. Flora 1873. No. 10. pag. 212 und 222.

14. Thilo Irmisch, Einige Beobachtungen an einheimischen Orchideen. Flora 1854. No. 33.

15. Hofmeister, Neue Beiträge zur Kenntniss der Embryobildung der Phanerogamen. Leipzig 1861. pag. 723.

16. Thilo Irmisch, Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle. Jahrgang 1854. S. 31.

17. Arthur Meyer, Ueber Aconitum Napellus und seine wichtigsten nächsten Verwandten. Beiträge No. III. Archiv der Pharmacie. 219. Bds. 3. Heft. 1881.

18. de Bary, Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane der Phanerogamen und Farne. Leipzig 1877. pag. 377 (über Schleimzellen. p. 146 und 151).

19. A. B. Frank, Ueber die anatomische Bedeutung und die Entstehung der vegetabilischen Schleime. Pringsheims Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik. V. Band. 1866—67. p. 161.

20. Drude, Die Biologie von Neottia Nidus avis und Monotropa Hypopitys. Göttingen 1873. pag. 10 und Tf. II., Fig. 7.

21. Friedrich Johow, Untersuchungen über die Zellkerne in den Secretbehältern und Parenchymzellen der höheren Monocotylen, Dissertation. Bonn 1880. pag. 19 (über die Schleimzellen von Orchis).

22. Johann Ev. Weiss, Anatomie und Physiologie fleischig verdickter Wurzeln. Flora 1880. pag. 118 (über die Anatomie der Orchisknolle).

Ueber den Gehalt des Salpeters an chlorsaurem Salz.

Von H. Beckurts.

Gelegentlich der Arbeiten der Pharmakopöe-Commission über die Prüfung von Acidum benzoicum auf Toluolbenzoësäure schlug C. Schacht vor, zum Nachweise des in der aus Benzotrichlorid hergestellten Benzoesäure stets vorhandenen Chlors eine bestimmte Menge der officinellen Benzoësäure mit chlorfreier Natronlauge einzudampfen, den Rückstand mit Salpeter zu verpuffen, die Schmelze in Wasser aufzulösen, anzusäuren und mit Silbernitrat zu versetzen. Hierbei sollte eine Opalescenz gestattet sein, weil es aus Siam-Benzoë sublimirte Benzoësäuren gäbe, die eine geringe Menge Chlor enthielten.

Jassoy und Schlickum fanden eine von dem ersteren selbst sublimirte Benzoësäure bei Befolgung des Prüfungsganges von Schacht chlorhaltig, dagegen frei von Chlor, als dieselbe mit chlorfreiem Marmor geglüht wurde. O. Schlickum beobachtete nun, dass stets eine Opalescenz entstand, wenn er chlorfreien Salpeter für sich schmolz, die Schmelze in Wasser auflöste, und die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung mit Silbernitrat versetzte.

Diese Beobachtung theilte Schlickum den Herren F. A. Flückiger, Jassoy und Salzer, sowie dem Referenten mit, welche alle ausser Flückiger, der bei einem etwas chlorhaltigen Salpeter nach dem Glühen keine stärkere Chlorreaction wahrnahm, die Beobachtung von Schlickum bestätigen konnten. Ueber die Ursache dieser Erscheinung waren die Ansichten getheilt. Während Schlickum und mit ihm Hirsch und Jassoy in Zweifel waren, ob Chlor die Ursache sei und namentlich niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs als Veranlassung der Trübung anzusehen geneigt waren, dachte Salzer an Cyan oder auch an Brom- resp. Chlorsaure Salze.

Auf Grund von mir angestellter Versuche kann es keinem Zweifel unterliegen, dass fast aller Salpeter des Handels wechselnde, allerdings immer nur geringe Mengen chlorsaure oder auch überchlorsaure Salze enthält, welche sich beim Glühen in Chlormetall und Sauerstoff zerlegen. Erhitzt man eine bestimmte Menge Salpeter im Platintiegel bis zum Schmelzen und dann einige Minuten bei Schmelztemperatur, löst sodann in Wasser und säuert mit Salpetersäure an, so entsteht auf Zusatz von Silbernitratlösung eine bei verschiedenen Proben wechselnde starke weisse Opalescenz, welche nicht durch Salpetersäure, wohl aber durch Ammoniak aufgehoben wird und welche stärker ist, als die in der mit der gleichen Menge Salpetersäure angesäuerte Lösung derselben Concentration des ungeschmolzenen Salpeters.

Von sieben verschiedenen Handelsproben wurden je 5 g des ungeschmolzenen und geschmolzenen Salpeters in 20 ccm mit Salpetersäure angesäuerten Wasser gelöst. Die in den Lösungen mit Silbernitrat hervorgerufenen Veränderungen wurden verglichen.

Der unter b erhaltene Niederschlag färbte sich am Lichte rasch violett und löste sich beim Kochen mit Schwefelsäure nicht auf, bestand also nicht aus Cyansilber. Auch Anwesenheit von salpetrigsaurem Silber in demselben ist ausgeschlossen, da dieses allerdings schwer in Wasser, aber leicht in Salpetersäure löslich ist.

Jodsilber (aus jodsaurem Salz) ist wegen der leichten Löslichkeit des Silberniederschlages in Ammoniak ausgeschlossen. Auch wurde die Abwesenheit von Brommetall (aus bromsauren Salz) in dem mit 96 proc. Weingeist bereiteten Auszuge des geschmolzenen Salpeters dargethan.

Somit blieb nur die Annahme übrig, dass chlorsaure Salze (oder auch überchlorsaure Salze) in Folge ihrer beim Glühen stattfindenden Zersetzung in Chlormetall die Veranlassung des Silberniederschlages waren.

Silbernitratlösung rief hervor

in den Lösungen von:	a. vor dem Schmelzen:	b. nach dem Schmelzen:
1. Natr. nitric. puriss. Probe v. E. de Haen, List vor Hannover	sofort eine nur sehr schwache Opalescenz	sofort stärkere Opalescenz
2. Natr. nitric. puriss. Probe d. Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin	sofort keine Veränderung	sofort Opalescenz
3. Natr. nitric. puriss. von D. Buschmann, Braunschweig	sofort nur eine sehr geringe Opalescenz	sofort starke Opalescenz
4. desgl. (eine andere Probe)	sofort keine Opalescenz	sofort Trübung bis zur Undurchsichtigkeit
5. Natr. nitric. aus dem Vorrath des Pharm. Laborat. d. techn. Hochschule	sofort nur eine sehr schwache Opalescenz	sofort stärkere Trübung bis zur Undurchsichtigkeit
6. Kal. nitric. puriss. von D. Buschmann, Braunschweig	sofort etwa gleiche Opalescenz	
7. Kal. nitric. a. dem Vorrath des Pharm. Labor. d. techn. Hochschule	sofort nur eine sehr schwache Opalescenz	sofort starke Trübung bis zur vollkommenen Undurchsichtigkeit.

In zwei Fällen wurde aus der Differenz des Gewichtes des Silberniederschlages, welches aus der Lösung von je 50 g des geglühten und nicht geglühten Salpeters erhalten wurde, der Gehalt an chlorsaurem Salz berechnet.

Es enthielt

Natr. nitric. puriss. 0,00296 Proc. chlorsaures Natrium,

Kal. nitric. puriss. 0,0674 - chlorsaures Kalium.

Alle Versuche, in der Lösung des Salpeters an der Entfärbung der Indigolösung nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure und einer sehr kleinen Menge einer verdünnten Lösung von schwefligsaurem Natrium[1]) die Chlorsäure nachzuweisen, fielen negativ aus. Diese

1) Anl. zur qual. chem. Analyse von R. Fresenius. XIII. Aufl. § 160, 5.

Thatsache kann aber nicht auffallen und ist nicht im Stande, die Annahme des Vorkommens von chlorsaurem Salz im Salpeter zu erschüttern, weil es nach meinen Versuchen nicht möglich ist, eine kleinere Menge, als 0,25 Proc. Kaliumchlorat im Salpeter nachzuweisen.

Bei mit Gemischen des in den vorhin beschriebenen Versuchen mit 6 bezeichneten Kalisalpeters und chlorsaurem Kalium in 10 proc. Lösungen ausgeführten Versuchen trat

bei 1 Proc. $KClO^3$ enthaltenen Salpeter sofort,
- 0,5 - - - - nach 1 Minute,
- 0,25 - - - - - 2 Minuten

Entfärbung ein, während die Lösung eines 0,2 proc. $KClO^3$ enthaltenden Salpeters nach drei Minuten noch nicht entfärbt wurde.

Erwähnt mag noch werden, dass es mir natürlich auch möglich war, mittelst nascirenden Wasserstoffs in alkalischer Lösung, wodurch salpetersaure Salze zu Ammoniak, Chlorate zu Chloriden reducirt werden, das chlorsaure Salz im Salpeter nachzuweisen.

Das Vorkommen von chlor- oder überchlorsauren Salzen in Salpeter ist bislang noch nicht beobachtet worden. Das Jod kommt im rohen Chilisalpeter nach Grüneberg,[1] als Jodnatrium, Jodmagnesium und Jodsaures Natrium, nach Guyard[2], falls Kali vorhanden, als jodsaures Natrium und Kalium, bei Abwesenheit von Kali aber als überjodsaures Natrium vor.

Ueber die Menge des Broms in dem rohen Chilisalpeter liegen Mittheilungen von Grüneberg,[3] über die Zusammensetzung der beim Raffiniren des Salpeters sich ergebenden Mutterlaugen unter anderen Analysen von E. Reichardt[4] vor. Ich beabsichtige auch den rohen Chilisalpeter und die sich bei der Reinigung desselben ergebenden Mutterlaugen namentlich mit Bezug auf das Vorkommen von Salzen der Sauerstoffsäuren des Chlors und Broms untersuchen zu lassen und behalte mir diesbezügliche Mittheilungen vor.

Möglicherweise kann eine solche Untersuchung entscheiden, ob das chlorsaure Salz im rohen Salpeter bereits existirt oder bei der Reinigung desselben sich erst bildet. Bekannt ist, dass sich die Laugen, welche sich bei dieser Operation ergeben, in Folge der

1) Journal f. prakt. Chemie 60, p. 172.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft VII, p. 1039.
3) l. c.
4) Archiv für Pharm. (2) XCVI. 134.

Abscheidung von Jod stets braun färben. Nach Grüneberg ist dieses eine Folge der Zersetzung des in den Laugen vorhandenen Jodmagnesium in Magnesia und Jodwasserstoff, welcher sich durch Einwirkung der Atmosphäre unter Abscheidung von Jod zerlegt. Wenn, was nicht unwahrscheinlich ist, diese Lauge zur Bindung des frei gewordenen Jods mit einem Alkali neutralisirt wird, so könnte aus etwa dem Jod beigemengtem Chlorjod Chlornatrium, chlorsaures Natrium, jodsaures Natrium und Jodnatrium entstehen, da sich Chlorjod durch fixe Alkalien in Chlormetall, chlorsaures Metall und Jod zerlegt, welches letztere mit überschüssigem Alkali Jodmetall und jodsaures Salz giebt. Das schwer lösliche chlorsaure Natrium würde sich dann dem aus der Lauge ausscheidenden Salpeter beimengen. Nicht unwahrscheinlich ist, dass das Vorkommen von chlorsaurem Kalium im Bromkalium, welches Th. Weigle[1] beobachtete, auf eine ähnliche Zersetzung zurückzuführen ist, indem sich aus einem Chlorbrom enthaltenden Brom und Kalilauge neben Brommetall und bromsauren Salz chlorsaures Salz bilden könnte.

Herrn O. Schlickum sage ich meinen verbindlichsten Dank für die Liebenswürdigkeit, mit welcher er mir die von ihm beobachteten Erscheinungen für diese Arbeit zur Verfügung stellte.

Braunschweig, im März 1886.

Arbeiten der Pharmakopöe-Commission des deutschen Apotheker-Vereins.

Acidum benzoïcum.

Benzoësäure.

Gröblich gepulverte und von beigemischten Holz- und Rindenstückchen befreite Benzoë aus Siam werde auf dem Boden eines flachen, weiten Gefässes aus Eisenblech in gleichmässig dünner Schicht aufgestreut und über einer Sandschicht vorsichtig auf 160 bis 180° erhitzt, welche Temperatur vier bis sechs Stunden lang andauere, jedoch zu keiner Zeit 200° übersteigen darf. Die entwickelten Dämpfe gelangen oberhalb des Sublimirgefässes in einem, von letzterem durch Gaze geschiedenen, weiten und hohen Pappcylinder oder in einem seitlich mit dem Sublimirgefässe durch ein kurzes, weites Rohr verbundenen, sehr geräumigen, innen mit Papier überzogenen Holzkasten zur Verdichtung. Der Condensationsraum besitze einen dicht schliessenden Deckel und in demselben eine kleine Oeffnung, welche

1) Corr.-Bl. d. bayr. Chemiker. Pharm. Zeit. 1885. Nr. 20.

mit einem Korke zu verschliessen ist, sobald die Benzoësäuredämpfe erscheinen. Nach beendigter Sublimation werde die Säure gesammelt und gleichmässig gemischt.

Weissliche, später gelbliche bis bräunlichgelbe blättchen- oder nadelförmige Krystalle von seidenartigem Glanze, benzoëartigem und zugleich empyreumatischem, *jedoch nicht ausgesprochen brandigem*, *noch urinösem* Geruche; in 372 Theilen Wasser, reichlich in Weingeist, Aether und Chloroform löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Im Glasröhrchen erhitzt, schmelzen sie zuerst zu einer gelblichen bis schwach bräunlichen Flüssigkeit und sublimiren dann vollständig oder mit Hinterlassung eines geringen braunen Rückstandes.

Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen voluminösen bräunlichgelben Niederschlag, welcher durch Schwefelsäure unter Abscheidung von Benzoësäure zersetzt wird.

0,1 g der Säure, *in 5 ccm heissem Wasser gelöst und mit 0,1 g Kaliumpermanganat versetzt*, darf nach dem Erkalten keinen Geruch nach Bittermandelöl zeigen.

0,1 g der Säure gebe mit 1 ccm Ammoniak eine gelbe bis bräunliche, trübe Lösung; wird sie durch Zusatz von 2 ccm verdünnter Schwefelsäure wieder ausgeschieden und die Mischung mit 5 ccm volumetrischer Kaliumpermanganatlösung versetzt, *so muss die Flüssigkeit* nach Verlauf von acht Stunden fast farblos erscheinen.

0,2 g der Säure, *mit 0,3 g chlorfreiem Calciumcarbonat gemischt und nach Zusatz von etwas Wasser eingetrocknet und geglüht*, *hinterlassen einen Rückstand*, *der in Salpetersäure gelöst und mit Wasser zu 10 ccm verdünnt*, *durch Silbernitrat nur schwach opalisirend getrübt werden darf.*

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Die Pharmakopöe-Commission hatte beschlossen, für die Benzoesäure eine Bereitungsweise vorzuschreiben, da ihre physikalischen Eigenschaften und arzneilichen Kräfte sehr wesentlich durch die Art ihrer Gewinnung bedingt werden. Es genügt nicht, eine „durch Sublimation aus der Benzoë bereitete" Benzoësäure zu verlangen (Pharm. Germ. II.), es hängt auch sehr viel von der Wahl der Benzoësorte, deren Zubereitung und von der Ausführung der Sublimation ab, so dass man bald eine rein weisse und weiss bleibende Säure von benzoëartigem Geruche ohne empyreumatischen Beigeruch, bald eine mit der Zeit gelb bis bräunlich werdende, schwach empyreumatisch riechende Säure, bald eine braune Säure von ausgesprochen brandigem Geruche erhalten kann, ersteres bei zu niedrig gehaltener, letzteres bei übermässig gesteigerter Temperatur — beide Extreme den Anforderungen an eine gute Benzoësäure nicht entsprechend, weil im ersteren Falle das kräftig wirkende empyreumatische Oel fehlt, im letzteren Falle mit einem Brandöle von widerlichem

Geruche verbunden ist und für viele Patienten unangenehme Nebenwirkungen äussert.

Zur Sublimation einer guten Benzoësäure ist eine reine Siam-Benzoë zu verwenden. Das hieraus gewonnene Präparat unterscheidet sich von der aus Sumatra-Benzoë (Palembang-B.) sublimirten Säure nicht sowohl durch das Fehlen der in letzterer mehr oder minder vorhandenen Zimmtsäure (es giebt auch zimmtsäurefreie Palembang-Benzoë) vielmehr noch durch seinen bedeutend kräftigeren und feineren, auch im Charakter verschiedenen Geruch. Obschon der Preis der Sumatra-Benzoë ums Drei- bis Vierfache niedriger ist, als der des Siam-Harzes, so wäre hier die Sparsamkeit am unrechten Platze angebracht, wenn man ihr zu Liebe auf die vorzügliche Benzoësäure aus Siam-Harz verzichten wollte. — Von dem Vorschlage, das Benzoëharz zuvor über Kalk auszutrocknen und mit der doppelten Menge ausgeglühten, reinen Sandes gemischt der Sublimation zu unterwerfen, glaubte man Abstand nehmen zu dürfen, da einestheils die geringe Feuchtigkeit des naturellen Harzes bereits vor dem Erscheinen der Benzoësäuredämpfe entweicht, anderentheils zufolge der Zumischung von Sand die Menge des Harzes unzweckmässig stark vermehrt wird, auch die durch den Sandzusatz bezweckte gleichmässigere Erhitzung wohl mehr noch bei der schmelzenden, reinen Benzoë stattfinden dürfte, auch ein Kalkgehalt des Sandes nicht allein eine Verminderung der Ausbeute, sondern auch die Bildung von Benzol veranlassen könnte. Jedoch ist von wesentlicher Bedeutung, die stets in der Benzoë mehr oder weniger vorhandenen Holz- und Rindentheile zu entfernen, da diese Verunreinigungen übelriechende, brenzliche Präparate erzeugen, die sich dem Sublimate mittheilen. — Die gröblich gepulverte Benzoë ist in gleichmässig dünner (nicht über 3 cm) Schicht auf dem flachen Boden einer niedrigen und weiten Sublimirtrommel aus Eisenblech aufzustreuen. Die zu verwendende Harzmenge hat sich der Grösse dieses Gefässes anzupassen, da sich das schmelzende Harz stark aufbläht; andrerseits ist das Gefäss möglichst niedrig zu nehmen, da die schweren Benzoësäuredämpfe nicht hoch steigen. (Für 500 g Benzoë genügt eine Trommel von 25 cm Durchmesser und 5—6 cm Höhe.) — Die Verdichtung der Benzoësäuredämpfe kann in einem über dem Sublimirgefässe angebrachten, wie auch in einem seitlich damit verbundenen Condensationsraume geschehen. Wählt man die erstgedachte Vorrichtung, so construirt man einen Pappcylinder, dessen Durchmesser den des Sublimirgefässes um mindestens 10 cm übertrifft und dessen Höhe etwa die achtfache des letzteren beträgt. Dieser Pappcylinder wird innen mit glattem Papier überklebt und trägt oben einen knapp umschliessenden Deckel aus Pappe mit einer 2—3 cm weiten Oeffnung, welche man während der Sublimation mit einem Korke verschlossen hält. Ueber die weite Oeffnung des Sublimirgefässes wird zunächst ein Stück Gaze gelegt und der Pappcylinder mit seiner Bodenöffnung so darüber geschoben, dass die Gaze straff gespannt ist und der Boden des Pappcylinders wenigstens 4 cm über dem Boden der Sublimirtrommel sich befindet. In dem inneren Raume des Pappcylinders bringe man einige mit Gaze überspannte Drahtringe als lose Querscheidewände an, damit sich die Säure daran ansublimiren kann. Alle Fugen des Pappcylinders mit dem Sublimirgefässe, wie mit dem oberen Deckel werden nach der Beschickung

der Trommel mit Leinsamenkitt resp. Papier verklebt. — Zur Gewinnung grösserer Mengen Benzoësäure empfiehlt sich ein seitlich vom Sublimirgefässe angebrachter Condensationsraum, da hier die sublimirte Säure dem Einflusse der Feuerung entzogen ist, sich auch während der Sublimation von Zeit zu Zeit entleeren lässt. Das Sublimirgefäss steht in diesem Falle innerhalb einer ähnlichen, aber etwas weiteren und höheren Trommel aus Eisenblech, deren Boden mit einer dünnen Sandschicht bestreut ist, auf welche dann das Sublimirgefäss gesetzt wird. Der Deckel der äusseren Trommel besitzt in der Mitte ein Loch, durch welches mittelst eines durchbohrten Korkes ein Thermometer mit seiner Kugel bis in das Benzoëharz hineinragt. Um eine Ansublimirung der Säure an der Innenseite dieses Deckels zu verhüten, wird er aussen mit einer dicken Filzplatte belegt. Die äussere Trommel besitzt eine ziemlich weite, runde, seitliche Oeffnung, in welche ein ebenso weites, jedoch nur kurzes Abzugsrohr aus Pappe passt und in einen sehr geräumigen nebenstehenden Holzkasten führt. Das Innere dieses Kastens, wie auch des Abzugsrohres wird mit glattem Papier überzogen. Als Hinterwand des Holzkastens dient ein dicht anschliessender Schiebdeckel mit einer engen, durch einen Kork zu verschliessenden Oeffnung. — Die Erhitzung der Benzoë geschieht über einer dünnen Sandschicht und erfordert eine vorsichtige, langsame Steigerung. Einige Grade über 100° erweicht die Benzoë, gelangt dann zwischen 120° bis 130° ins Schmelzen und giebt zwischen 140° und 150° bereits reichlich Benzoësäuredämpfe ab. Zuvor entweicht die Feuchtigkeit, wegen deren man die im Deckel des Condensationsraumes befindliche Oeffnung erst dann mit einem Korke verschliesst, wenn die Benzoësäuredämpfe erscheinen. Die Sublimation werde zwischen 160° und 180° bei stets gleichmässiger Hitze ausgeführt; jedoch lasse man die Temperatur im schmelzenden Harze zu keiner Zeit 200° übersteigen. Der Erfolg der Sublimation hängt jedoch nicht allein von der vorsichtigen Leitung der Feuerung ab, sondern auch von der Dauer derselben (4 — 6 Stunden), da die Säure vom schmelzenden Harze allmählich abdunstet, nicht aber zum wirklichen Sieden gelangt. (Der Siedepunkt der Benzoësäure liegt bekanntlich viel höher, bei 250°, in welcher Hitze das Benzoëharz verkohlt.) Zur Beobachtung der Temperatur kann man einen Thermometer bis in die Harzmasse einführen; auf dessen Angaben beziehen sich die zuvor angeführten Zahlen. Wenn die Kugel des Instrumentes nicht in das schmelzende Harz, sondern nur in den darüber befindlichen Luftraum hineinreicht, so nimmt man eine um 25 – 30° geringere Temperatur wahr. — Da bei der Sublimation zu Anfang eine weniger mit Brandöl imprägnirte Säure gewonnen wird, als später bei der höheren Erhitzung, so ist ein sorgfältiges Mischen sämmtlichen Sublimates geboten.

Frisch sublimirt erscheint die Benzoësäure, sofern keine Ueberhitzung bei der Sublimation stattgefunden hat, von weisser Farbe, nicht selten hier und da mit gelblichen Parthien durchschossen. Bei der Aufbewahrung nimmt sie jedoch allmählich einen gelblichen und nach längerer Zeit einen hellbräunlichen Ton an. Dieses durch eine allmähliche Oxydation des brenzlichen Oeles hervorgerufene Nachdunkeln wird durch die Einwirkung des Lichtes sehr beschleunigt, so dass die dem Lichte ausgesetzten Parthien des Vorrathsgefässes bereits bräunlich gefärbt sind, während die von ihm

abgewendeten und die im Innern des Gefässes befindlichen Parthien gelblich erscheinen. Daher die Zweckmässigkeit, die Säure vor Licht geschützt aufzubewahren. Desgleichen ist ein guter Verschluss des Vorrathsgefässes geboten. Wenn die Pharm Germ. II. die Säure nur als gelbliche bis gelblichbraune, nicht jedoch als weisse Säure beschreibt, so hat sie den thatsächlichen Verhältnissen keine Rechnung getragen und ihrerseits die irrige Meinung erweckt, eine gute sublimirte Benzoësäure dürfe nicht weiss erscheinen; sie hat sogar dem Glauben Vorschub geleistet, die Benzoësäure sei um so heilkräftiger und zweckdienlicher, je brauner ihre Farbe und je stärker brenzlich ihr Geruch sei. Der Handel hat zufolge dessen in den letzteren Jahren Produkte geliefert, die es an einem empyreumatischen Geruche gewisslich nicht fehlen lassen, aber alles andere eher sind, als eine rationell sublimirte Benzoësäure. Der unangenehme, ja widerlich brandige Geruch solcher Handelssorten ist bei einer richtig geleiteten Sublimation aus gutem Harze im pharmaceutischen Laboratorium gar nicht hervorzubringen und theils auf ungehörige organische Beimengungen, theils auf starke Ueberhitzung des Harzes zurückzuführen. Ein urinöser Beigeruch verräth die Anwesenheit der aus Hippursäure dargestellten sogenannten Harnbenzoësäure, deren ebenso charakteristisches wie empfindliches Merkmal derselbe ist.

Die Prüfung der Benzoësäure aus Zimmtsäure wurde in einer kleinen Abweichung vom Verfahren der Pharm. Germ. II. vorgeschlagen, die jedoch nur die praktische Ausführung, nicht das Wesen der Probe alterirt. Wenn man nach Angabe der Pharm. gleiche Theile Benzoësäure und Kaliumpermanganat mit der zehnfachen Wassermenge in einem Reagircylinder erwärmt, so entsteht gewöhnlich ein unangenehmes Heraussteigen der dicklichen Masse. Löst man aber nach unserem Vorschlage 0,1 g Benzoësäure in 5 ccm siedendem Wasser und giebt dann 0,1 g Kaliumpermanganat hinzu, so erfolgt eine energische Reaction ohne starkes Schäumen, und bei Gegenwart von Zimmtsäure tritt sofort der Geruch nach Bittermandelöl hervor. Selbst bei 5 Proc. Zimmtsäure macht sich dieser Benzaldehydgeruch trotz des aromatischen der Harzbenzoësäure geltend und lässt sich an der erkalteten Mischung noch deutlicher wahrnehmen, da alsdann der Benzoëgeruch schwach geworden ist. In zweifelhaften Fällen bringt eine Gegenprobe unter Zusatz einer sehr kleinen Menge Bittermandelwasser Gewissheit.

Neu aufgenommen wurde die Prüfung der Benzoësäure durch Auflösen derselben in überschüssigem Ammoniak, an dessen Stelle man auch Natronlauge anwenden kann. Das Alkali erzeugt mit dem Brandöle der Säure eine gelbe bis braune Färbung, je nachdem die Säure selbst gelb bis bräunlich gefärbt ist. Aber selbst eine nach unserer Vorschrift sublimirte, frisch völlig weisse Harz-Benzoësäure löst sich im Ammoniak mit deutlich citrongelber Farbe auf. Da jede künstliche Säure, sowohl die Harn-Benzoësäure, wie die aus Toluol bereitete, sich im Ammoniak völlig farblos auflösen, so hat man an dieser Reaction ein bequemes und schnelles Mittel zur Erkennung einer aus Benzoeharz sublimirten Säure und zu ihrer Unterscheidung von künstlicher Benzoësäure. Ebenso giebt die auf nassem Wege aus der Benzoë dargestellte Säure mit Ammoniak eine völlig farblose Lösung.

Die Prüfung der Benzoësäure auf ihren Gehalt an empyreumatischem Oele mittelst Kaliumpermanganatlösung wurde mit der zuvor besprochenen Ammoniakprobe verbunden und demgemäss ihre Form entsprechend abgeändert. Der Unterschied dieser modificirten Kaliumpermanganatprobe von der der Pharm. Germ. II. besteht zunächst darin, dass sie in einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit vorgenommen wird, was zur Folge hat, dass die Mischung klarer ausfällt und wenig oder gar nicht durch Mangansuperoxydhydrat sich braun trübt. Eine zweite mehr redactionelle Aenderung besteht in der Anwendung von 5 ccm volumetrischer Kaliumpermanganatlösung an Stelle der 16 Tropfen einer halbproc. (1 = 200) Lösung. Wer weiss nicht, wie verschieden gross die Tropfen ausfallen, je nach Form und Grösse des Gefässrandes, woraus man tröpfelt? Während aus einer engen Pipette 16 Tropfen gleich 0,7 ccm sind, betragen sie aus einem kleineren, schmalrandigen Gefässe 1,0 ccm, aus einer grösseren, breitrandigen Flasche sogar 1,2—1,3 ccm. Vergleichende Versuche haben festgestellt, dass die so veränderte Kaliumpermanganatprobe die gleichen Resultate liefert, wie die Pharm. Germ. II. Man hat dagegen den Vortheil einer sicheren Fixirung des anzuwendenden Reagenzes und ist des Haltens zweier verschieden starken Lösungen des Kaliumpermanganats enthoben.

Zum Schlusse wurde noch eine Prüfung der Benzoësäure auf einen Gehalt an Chlor hinzugefügt. Dieselbe bezweckt den Nachweis der künstlich aus Toluol mittelst Einwirkung von Chlor gewonnenen Benzoësäure. Da bei dieser Fabrikation gewöhnlich grössere oder kleinerer Mengen gechlorter Benzoësäure entstehen, so lässt sich dieser Chlorgehalt nicht durch Zusatz von Silbernitrat zur weingeistigen Lösung der Säure auffinden, vielmehr verlangt sein Nachweis eine vorherige Zerstörung der Benzoësäure durch Glühen mit ätzenden, kohlensauren oder salpetersauren Alkalien. Das hierzu zuerst in Vorschlag gebrachte Eintrocknen und Glühen des Präparates mit chlorfreier Natronlauge und Kaliumnitrat wich zwar später (wegen der schwierigen Beschaffung chlorfreier Natronlauge) dem Verpuffen gleicher Quanta Benzoësäure und Kaliumnitrat (ana 0,2 g); aber auch die letztgenannte Methode konnte sich nicht behaupten, als bei den zahlreichen, zur Erforschung dieser Methode ausgeführten Untersuchungen sich die auffallende Thatsache ergeben hatte, dass fast sämmtlicher „chemisch-reine" Kalium- und Natriumsalpeter des Handels sehr kleine, aber immerhin störende Mengen chlorsauren Alkalis enthalte. Wenn diese Salpetersorten auch durchaus keine Reaktion mit Silbernitrat geben, so erleiden sie eine mehr oder minder starke Trübung durch Silbernitrat, wenn sie zuvor längere Zeit geglüht oder mit einer (chlorfreien) organischen Substanz verpufft waren. Von den kohlensauren Alkalien empfiehlt sich chlorfreies einfach oder doppelt kohlensaures Natrium, desgleichen chlorfreies Calciumcarbonat, welches sowohl als weisser Marmor in der Natur vorkommt, wie auch aus der salpetersauren Lösung des kohlensauren Kalkes durch Fällung mit chlorfreier Soda mit Leichtigkeit gewonnen werden kann. Das officinelle Präparat (Calcium carbonicum praecipitatum) taugt zu vorliegendem Zwecke nicht, da es zufolge seiner Fällung aus salzsaurer Lösung stets mehr oder weniger Chlor enthält. Bei dieser Prüfung der Benzoësäure ergeben die ächten Harz-, sowie die

Harnbenzoësäure gar keine oder nur eine äusserst schwache Opalescenz mit Silberlösung; dagegen erzeugt die aus Toluol künstlich gewonnene Benzoësäure gewöhnlich eine starke Trübung resp. Fällung.

Durch die aufgenommenen Prüfungen ist die Möglichkeit gegeben, eine aus Siam-Benzoë sublimirte Säure von einer substituirten resp. gemischten Benzoësäure zu unterscheiden. Die Probe mittelst Ammoniak und volum. Permanganatlösung lassen jede aus Harz sublimirte Säure als solche erkennen; beide Methoden ergänzen einander, insofern ein Gehalt an Zimmtsäure zwar der Permanganatprobe ihre Bedeutung nehmen würde, jedoch auf die Ammoniakprobe keinen Einfluss übt. Andererseits giebt die Benzaldehydbildung mittelst Kaliumpermanganat die Erkennung einer aus der gewöhnlichen Sumatra-Benzoë sublimirten Säure an die Hand. Zimmtsäurefreie Palembang-Benzoë liefert zwar eine zimmtsäurefreie Benzoësäure, derselben fehlt jedoch der für die Siam-Benzoësäure charakteristische Geruch. Eine sog. „maskirte" Säure d. i. künstlich dargestellte und mit Zusatz von Benzoëharz sublimirte Benzoësäure giebt sich durch ihren bald schwachen, bald urinösen Geruch, durch die geringe Färbung mit Ammoniak, grössere Indifferenz gegen Kaliumpermanganatlösung und, wenn aus Toluol stammend, durch die Chlorreaktion zu erkennen.

Für die Zweckmässigkeit, die Benzoësäure vor Licht geschützt aufzubewahren, wurden bereits die Gründe entwickelt.

Acidum boricum.

Borsäure.

Farblose, glänzende, schuppenförmige, sich fettig anfühlende Krystalle, in 25 Theilen kalten, in 3 Theilen siedenden Wassers und in 15 Theilen Weingeist, auch in Glycerin löslich, beim Erhitzen schmelzend und eine nach dem Erkalten glasartige Masse hinterlassend.

Die wässerige Lösung (1=50), mit Salzsäure versetzt, färbt Curcumapapier *beim Eintrocknen bräunlichroth*; die Lösung in Weingeist (1=16) oder Glycerin (1=40) verbrennt mit grüngesäumter Flamme.

Die wässerige Lösung (1=50) werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitrat oder Silbernitrat verändert. Durch Kaliumsulfocyanat darf sie nicht geröthet und durch überschüssiges Ammoniak nicht gebläut werden.

Der Wortlaut der Pharm. Germ. II: „die wässerige Lösung (1=50), mit wenig Salzsäure versetzt, färbt Curcumapapier braun, „entspricht nicht den thatsächlichen Verhältnissen und ist im Stande, zu irrthümlicher Anschauung Veranlassung zu geben. Fürs erste ändert die Borsäure das helle Gelb des Curcumapapiers nicht in Braun, sondern in ein bräunliches Roth um; sodann tritt dieser Farbenwechsel nicht sofort, sondern erst beim Eintrocknen des Papiers, sowohl beim schnellen Trocknen in der Wärme, wie beim allmählichen Abtrocknen an der Luft ein; drittens verstärkt ein grösserer

Zusatz von Salzsäure die Intensität der Färbung. Demzufolge wurde in obiger Fassung das Wort „etwas“ vor „Salzsäure“ gestrichen, das Eintreten der Reaction erst „beim Eintrocknen“ und die Farbenänderung in „bräunlichroth“ definirt.

Acidum carbolicum.

Carbolsäure.

Farblose, eigenthümlich, nicht unangenehm riechende, ätzend wirkende, *im Wasserbade ohne Rückstand flüchtige, dünne, lange, zugespitzte Krystalle,* welche bei *39 bis 41*° zu einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit schmelzen, bei etwa 180 bis 184° sieden, mit weisser Flamme ohne Rückstand verbrennen uud sich in *15 Theilen Wasser,* reichlich in Weingeist, Aether, Chloroform, Glycerin, Schwefelkohlenstoff und auch Natronlauge auflösen.

20 Theile Carbolsäure, in 10 Theilen Weingeist gelöst, geben mit 1 Theil Eisenchloridlösung eine schmutzig grüne Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser, sogar bis zu 1000 Theilen, noch eine schön violette, ziemlich beständige Färbung annimmt. Brom erzeugt noch in einer Lösung von 1 Theil Carbolsäure in 50000 Theilen Wasser einen weissen, flockigen Niederschlag.

Zum Gebrauche darf eine Mischung von 100 Theilen Carbolsäure und 20 Theilen Wasser vorräthig gehalten werden.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,1.
Maximale Tagesgabe 0,5.

Da jetzt im Handel unter der Bezeichnung Phenolum absolutum eine sehr reine Carbolsäure in losen Krystallen zu haben ist, so wurde diese reinere Säure zur Aufnahme in den Arzneischatz in Vorschlag gebracht. Sie eignet sich ausserdem besser zur Abwägung selbst der kleinsten Quantitäten in der Receptur, zur Auflösung in Oelen u. dergl.

Bei der Beschreibung dieser reineren Carbolsäure konnte ihre Löslichkeit in Wasser auf das Verhältniss 1 : 15 erhöht werden, da das absolute Phenol mit 15 Theilen Wasser eine klare, vollkommene Lösung giebt.

Die Flüchtigkeit der Carbolsäure wurde in obiger Fassung dahin präcisirt, dass sie sich im Wasserbade ohne Rückstand verflüchtigen soll, was bei 0,2 g im Verlauf einer Stunde geschieht.

Die in der Pharm. Germ. II. aufgenommene neutrale Reaction der Carbolsäure wurde wegzulassen beschlossen; die geschmolzene Säure röthet zwar das Lackmuspapier nicht, aber ihre Lösung in destillirtem Wasser röthet gewöhnlich empfindliches Lackmuspapier schwach, wenngleich andererseits an sehr reinem Phenol völlige Indifferenz gegen Lackmus beobachtet wurde. Es scheint jedoch zu viel verlangt zu sein, diese Indifferenz kurzweg von jeder Carbolsäure zu fordern.

Der Schmelzpunkt des absoluten Phenols wurde bei 40—41° gefunden. Da das Präparat während der Aufbewahrung allmählich Wasser anzieht, was seinen Schmelzpunkt etwas herabdrückt, erschien eine Licenz auf 39° nicht unbillig; ein Phenol, welches anfänglich bei 40° schmolz, that dies nach längerem Gebrauche schon bei 39°.

Das Verlangen, dass die Carbolsäure im geschmolzenen Zustande ihre Farblosigkeit bewahre, wurde nicht gestellt, da es weder bislang möglich ist, die Ursachen des Rothwerdens vollständig zu beseitigen, noch eine Beeinträchtigung der arzneilichen Wirkungen bei der röthlich gewordenen Carbolsäure gefunden werden konnte, vielmehr von den verschiedensten Seiten her völlig in Abrede gestellt wurde.

Durch die im Texte aufgenommene Bestimmung, eine Mischung aus 100 Theilen Carbolsäure und 20 Theilen Wasser vorräthig halten zu dürfen, soll das Präparat Acidum carbolicum liquefactum ersetzt werden, da demselben nach Aufnahme des absoluten Phenols von der Pharm.-Commission keine grössere Berechtigung zuerkannt wurde, als jeder anderen Lösung eines Arzneimittels, wie speciell der 50proc. Chromsäurelösung. Die Pharm.-Commission hält um so mehr dafür, Acidum carbolicum liquefactum als besonderes Präparat zu streichen, da man zur Zeit kein Mittel kennt, zu constatiren, ob die verflüssigte Carbolsäure wirklich aus absolutem Phenol bereitet sei, also nur die Gewissenhaftigkeit des Apothekers die nöthige Bürgschaft leiste. Uebrigens wurde von der Commission das Mischungsverhältniss 100 Carbolsäure zu 20 Wasser gewählt, weil bei dem bisherigen Verhältnisse (100 Carbolsäure zu 10 Wasser) in der kalten Jahreszeit meist eine Auskrystallisirung von Carbolsäure stattfindet. Bei dem vorgeschlagenen Verhältnisse ist der 5. Theil der verordneten Menge der Carbolsäure mehr zu nehmen.

Acidum carbolicum crudum.

Rohe Carbolsäure.

Gelbliche bis gelbbraune, klare, unangenehm brenzlich riechende, neutrale, in Wasser nicht völlig, leicht in Weingeist und Aether lösliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser.

Beim Schütteln von 10 Volumen derselben mit 90 Volumen einer Mischung aus gleichen Theilen Natronlauge und Wasser darf sie nicht mehr als 1 Volumen flüssigen oder halbflüssigen Rückstandes hinterlassen. Die alkalische Flüssigkeit, von diesem auf geeignete Weise getrennt und mit *Salzsäure* bis zur stark sauren Reaction versetzt, *scheidet die aufgenommene Carbolsäure*, *zumal nach reichlichem Zusatze von Chlornatrium*, als gelbliches bis gelbbraunes Oel ab, welches in dem 30fachen Volum Wasser fast löslich ist *und in dieser Lösung durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt wird.*

Vorsichtig aufzubewahren.

Die Prüfung der rohen Carbolsäure hat im Obigen eine etwas präcisere Form erhalten. Da sich bei Befolgung der Methode der Ph. Germ. II. nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit nur die kleinere Hälfte der aufgenommenen Carbolsäure als Oelschicht ausscheidet und daher gar keinen Anhalt zur Schätzung der Menge derselben giebt, gestattet ein Zusatz von Kochsalz, der zur Erzielung concentrirtester Lösung hinreicht, die aufgelöste Carbolsäure in so starker Menge auszuscheiden, dass von 10 Volumen aufgelöster wasserfreier Carbolsäure 9 Volumen gewässerte Carbolsäure als Oelschicht sich ansammeln. Hieran hat man ein Mittel zur ungefähren Schätzung der vorhandenen Carbolsäure. Chlorcalcium würde zwar diese Abscheidung noch vollständiger vollziehen, als wie Chlornatrium; es bedürfte jedoch in vorliegendem Falle einer allzugrossen Menge jenes Salzes. Um die Flüssigkeit nicht ohne Noth zu vermehren, wurde die Ansäuerung der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure angeordnet, von der man nur halb so viel gebraucht, als wie von verdünnter Schwefelsäure. Zugleich bildet sich dann schon eine gewisse Menge Chlornatrium. Uebrigens kann man rohe Salzsäure anwenden.

Zur Charakterisirung der abgeschiedenen Carbolsäure als solcher heisst es in der Ph. Germ. II: „welches die Reactionen der Carbolsäure giebt". An Stelle hiervon ist, da in der trüben wässerigen Lösung eine Fällung durch Bromwasser sich wenig empfiehlt, oben geradezu gesagt: Die wässerige Lösung (1 = 30) werde durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Oft wird diese violette Färbung nur eine vorübergehende sein und bald einer missfarbigen blauen, schliesslich grünlichen weichen; aber immerhin giebt das Auftreten der violetten Färbung den Beweis der Carbolsäure, mit deren grösseren Reinheit auch die Constanz dieser Färbung zunimmt.

Da diese 90procentige rohe Carbolsäure eine nicht weniger gefährliche Substanz als das reine Phenol ist, so wurde ihre Aufbewahrung unter den Separanden als dringend nothwendig erachtet.

Cantharides.

Spanische Fliegen.

Der möglichst wenig beschädigte Käfer Lytta vesicatoria, von schön glänzend grüner und besonders in der Wärme blau schillernder Farbe, 1,5 bis gegen 3 cm lang und 6 bis 8 mm breit. Beim Verbrennen dürfen die Käfer nicht über 8 Procent Asche liefern.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,05.
Maximale Tagesgabe 0,15.

Es war vorgeschlagen worden, den Aschengehalt der Canthariden auf 6 Proc. herabzusetzen, da die Veräscherung derselben stets nur die letztere Zahl ergäbe. Letzteres ist war in der Regel der Fall, aber mit Recht wurde dagegen geltend gemacht, dass die Art des Einsammelns den Aschengehalt

wesentlich alterire; wenn die Käfer in feuchten Frühstunden von den Bäumen geschüttelt werden, bleibt leicht etwas Sand an ihnen haften, welcher den Aschengehalt einer sonst schönen Waare etwas vermehrt.

Carbo ligni pulveratus.

Gepulverte Holzkohle.

Die käufliche Meilerkohle werde in genügend geschlossenen Gefässen erhitzt, bis sie keine Dämpfe mehr giebt, nach dem Erkalten sogleich gepulvert.

Das Pulver muss schwarz sein und darf an Weingeist nichts abgeben. Auf Platinblech erhitzt, muss es bis auf eine geringe Menge Asche ohne Flamme verbrennen.

Carrageen.

Irländisches Moos.

Der höchstens handgrosse, laubartige, in schmälere oder breitere Lappen getheilte Thallus des Chondrus crispus (Fucus crispus) und der Gigartina mammillosa. Andere Florideen und Algen dürfen nur in höchst geringer Menge vorhanden sein. Mit 30 Theilen Wasser übergossen wird das irländische Moos schlüpfrig weich und giebt damit beim Kochen einen fade schmeckenden, in der Kälte ziemlich dicken Schleim, welcher durch Jod nicht blau gefärbt wird.

Caryophylli.

Gewürznelken.

Die nicht geöffneten Blüthen der Eugenia caryophyllata (Caryophyllus aromatica). Der gerundet vierkantige, 10 bis 15 mm lange, bis 4 mm dicke, braune Fruchtknoten breitet sich in 4 Kelchlappen aus, über welche sich die 4 kugelig zusammenschliessenden, helleren Blumenblätter erheben. Auf dem Querbruche erkennt man mit der Loupe am Rande grosse Oelzellen; aus denselben ergiessen sich Tropfen des ätherischen Oeles, wenn man Längsschnitte der Gewürznelken auf Löschpapier drückt. Dieselben müssen kräftig riechen und schmecken.

Extractum Chinae spirituosum.

Weingeistiges Chinaextract.

Ein Theil Chinarinde 1
wird mit
Fünf Theilen verdünnten Weingeistes 5

6 Tage macerirt. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit

Fünf Theilen verdünnten Weingeistes 5

3 Tage macerirt.

Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt und zu einem trocknen Extracte eingedampft.

Es sei rothbraun, in Wasser trübe löslich.

Extractum Colocynthidis.

Coloquinthenextract.

Zwei Theile Coloquinthen *mit den Samen* 2

werden mit

Fünfzehn Theilen verdünnten Weingeistes 15

6 Tage macerirt. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit einem Gemische von

Fünf Theilen verdünnten Weingeistes 5

und

Fünf Theilen Wasser 5

3 Tage macerirt.

Die abgepressten Flüssigkeiten werden zu einem trockenen Extracte eingedampft.

Es sei gelbbraun, in Wasser trübe löslich.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,05.
Maximale Tagesgabe 0,2.

Im Gegensatze zur ersten Auflage der Reichspharmakopöe, welche sowohl das Extract wie die Tinctur der Coloquinthen nur aus dem Fruchtfleische, unter Beseitigung der wenig wirksamen, aber mehr als die Hälfte des Gewichts betragenden Samen, herstellen liess, entschlossen sich die Verfasser der zweiten Auflage der Pharmakopöe, bei beiden Präparaten die Coloquinthen mit den Samen zu verwenden. Es würde nun einfacher und correcter gewesen sein, beim Artikel Fructus Colocynthidis die Notiz aufzunehmen, dass diese Frucht bei ihren Präparaten stets mit den Samen zu verwerthen sei. Man hatte diese Bemerkung nun zwar bei der Tinctur angebracht, jedoch nicht beim Extracte. Damit nun nicht der Anschein erweckt werde, bei letzterem seien die Samen zu entfernen, beschloss die Commission, die bei der Tinctur befindliche Bemerkung auch an dieser Stelle beizufügen, was dadurch noch an Wichtigkeit gewinnt, dass die Wirksamkeit des Coloquinthenextractes bei Hinzuziehung der Samen sich zu der des Extractes bei Entfernung der Samen sich wie 88 : 100 verhält nach Hirsch.

Extractum Cubebarum.

Cubebenextract.

Zehn Theile Cubeben 10
werden mit einem Gemische von
Fünfzehn Theilen Aether 15
und
Fünfzehn Theilen Weingeist 15
3 Tage macerirt.

Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit einem Gemisch von
Zehn Theilen Aether 10
und
Zehn Theilen Weingeist 10
3 Tage macerirt.

Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt und zu einem dünnen Extracte eingedampft.

Es sei braun, in Wasser nicht löslich.

Vor der Dispensation muss dasselbe umgeschüttelt werden.

Extractum Digitalis.

Fingerhutextract.

Zehn Theile frischen, in der Blüthe stehenden Fingerhut-
krautes 10
werden mit
Einem Theile Wasser 1
besprengt, in einem steinernen Mörser zerstossen und aus-
gepresst; dieses wird mit
Drei Theilen Wasser 3
wiederholt.

Die gemischten Flüssigkeiten werden bis auf 80° erwärmt, colirt, auf 2 Theile eingedampft und mit
Zwei Theilen Weingeist 2
verdünnt. Die Mischung wird bisweilen umgeschüttelt und
nach 24 Stunden colirt.

Der hierbei erhaltene Rückstand wird mit
Einem Theile verdünnten Weingeistes 1
in einem geschlossenen Gefässe etwas erwärmt und wie-
derholt umgeschüttelt.

Die nach dem Absetzen klar abgegossene Flüssigkeit werde der früher erhaltenen hinzugefügt, die Mischung filtrirt und zu einem dicken Extracte eingedampft.

Es sei braun, in Wasser trübe löslich.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,2.
Maximale Tagesgabe 1,0.

Herba Cannabis indicae.

Indischer Hanf.

Die im Norden Indiens unter dem Namen Bhang zu Anfang der Fruchtreife gesammelten Zweigspitzen der weiblichen Stengel von Cannabis sativa oder die davon abgestreiften warzigrauhhaarigen Blätter. Die schmal lanzettlichen, sägezähnigen Theilblättchen sind entweder zerbrochen oder bilden mit der verblühten Aehre verklebt einen dichten Knäuel. Die holzigen Stengel und die eiförmigen, gekielten, bis 5 mm erreichenden Früchte dürfen nur in geringer Menge vorhanden sein. Der indische Hanf muss mehr grün als braun aussehen, kräftig und eigenthümlich aromatisch riechen und, unter Vergrösserung betrachtet, zahlreiche Oeldrüsen zeigen. Geschmack unbedeutend.

Herba Cardui benedicti.

Cardobenedictenkraut.

Die Blätter und blühenden Zweige des Cnicus benedictus (Carbenia benedicta). Die beinahe fusslangen, bodenständigen Blätter buchtig fiedertheilig mit rundlichen, stacheligen Sägezähnen und geflügeltem Stiele. Die grossen einzelnen Blüthenköpfchen von breiteiförmigen, scharf zugespitzten, spinnewebig behaarten Deckblättern umhüllt und in den derbstacheligen Hüllkelch eingeschlossen. Die Köpfchen enthalten gelbe, röhrenförmige Zwitterblüthen. Von bitterem Geschmacke.

Herba Centaurii.

Tausendgüldenkraut.

Die zur Blüthezeit gesammelten oberirdischen Theile der Erythraea Centaurium. Die bis über 2 dm Länge und 2 mm Dicke erreichenden kantigen Stengel sind doldenartig verzweigt; die 5 rothen Lappen der Blumenkrone schliessen nach dem Trocknen zusammen.

Die sitzenden, ganzrandigen Blätter sind paarweise gegenständig, am Grunde des Stengels bis 4 cm lang und gegen 2 cm breit, an den oberen Theilen des Stengels kleiner und spitzer, die ganze Pflanze kahl. Von bitterem Geschmacke.

Herba Cochleariae.

Löffelkraut.

Das zur Blüthezeit gesammelte Kraut der Cochlearia officinalis, sowie auch die sehr langgestielten Blätter der noch nicht zur Blüthe gelangten Pflanzen. Die Blätter der letzteren sind 2 bis 3 cm breit, eiförmig oder herzförmig, stumpf, die oberen Stengelblättchen spitz-eiförmig, mit 1 bis 3 Sägezähnen am Rande jeder Blatthälfte, mit tiefherzförmigem Grunde den Stengel umfassend. Die weissen Blüthen zeigen den der Familie der Cruciferen eigenen Bau; die Schötchen, kaum 0,5 cm lang, enthalten in jedem der beiden Fächer 4 rothbraune Samen und werden von 1 bis 2 cm langen, dünnen Stielchen getragen.

Das Löffelkraut riecht beim Zerquetschen scharf, senfartig und schmeckt scharf und salzig; beim Trocknen verliert es Geruch und Geschmack.

Magnesium sulfuricum.

Magnesiumsulfat.

Kleine, farblose, an der Luft kaum verwitternde, prismatische Krystalle von bitterem, salzigem Geschmacke, in 0,8 Theilen kalten und 0,15 Theilen siedenden Wassers löslich, in Weingeist unlöslich.

Die wässerige Lösung giebt mit Natriumphosphat bei Gegenwart von Ammoniumchlorid und Ammoniak einen weissen, krystallinischen, mit Baryumnitrat einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag.

Die wässerige Lösung (1 = 20) muss neutral sein und darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser nach vorherigem Zusatze von Essigsäure, noch, nach Zusatz von überschüssigem Ammoniumchlorid und Ammoniak, durch Schwefelammonium, noch durch Silbernitrat verändert werden. Das Salz darf die Flamme nicht andauernd gelb färben.

Bei diesem Artikel wurde, den thatsächlichen Verhältnissen entsprechend, eine kleine Verschärfung bei der Chlorprobe vorgeschlagen. Nach dem Texte der Pharm. Germ. II. soll die wässerige Salzlösung durch Silbernitrat nach 5 Minuten nicht mehr als opalisirend getrübt werden. Da nun im

Handel zu recht billigen Preisen ein völlig chlorfreies Magnesiumsulfat vorkommt, so machte die Commission von obiger Licenz keinen Gebrauch und verlangt vollständige Indifferenz der Salzlösung gegen Silbernitrat.

Magnesium sulfuricum siccum.

Entwässertes Magnesiumsulfat.

Magnesiumsulfat werde in einer Porzellanschale im Wasserbade unter bisweiligem Umrühren erhitzt, bis je 100 Theile 35 bis 37 Theile an Gewicht verloren haben, und hierauf durch ein Sieb geschlagen.

Ein weisses, feines, lockeres Pulver.

Wenn Magnesium sulfuricum zu Pulvermischungen verordnet wird, ist Magnesium sulfuricum siccum zu dispensiren.

Manganum sulfuricum.

Mangansulfat.

Rosenrothe, rhombische, verwitternde Krystalle, in 0,8 Theilen Wasser löslich, in Weingeist unlöslich. Die wässerige Lösung ist neutral und giebt mit Baryumnitrat einen weissen, in Salzsäure unlöslichen, und mit Schwefelammonium einen röthlichweissen Niederschlag. Ein Körnchen des Salzes, mit Natronlauge eingetrocknet und bis zum Schmelzen erhitzt, giebt einen dunkelgrünen, in Wasser mit gleicher Farbe löslichen Rückstand.

Die mit einigen Tropfen Salzsäure und Chlorwasser erhitzte wässerige Lösung (1 = 20) gebe weder mit Kaliumsulfocyanid eine rothe Färbung, noch werde sie durch Schwefelwasserstoffwasser verändert. Nach Fällung des Mangans durch Ammoniumcarbonat darf das Filtrat beim Verdampfen und Erhitzen keinen Rückstand hinterlassen. Eine Lösung gleicher Theile des Salzes und Natriumacetates in der 10fachen Menge Wasser und einigen Tropfen Essigsäure darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden.

1 g des Salzes darf beim gelinden Glühen nicht mehr als 0,322 bis 0,335 g an Gewicht verlieren.

Manna.

Manna.

Der durch Einschnitte in den Stamm von Fraxinus Ornus gewonnene, freiwillig getrocknete Saft. Die stengelige Manna, Manna cannulata, bildet gerundet dreikantige oder flache, rinnenförmige, krystallinische Stücke von blassgelblicher, innen weisser Farbe und süssem Geschmacke. Die Manna in Klumpen, Manna communis,

besteht aus Körnern oder Stücken von der oben erwähnten Beschaffenheit, welche durch eine weiche, bräunliche, nicht weniger süsse, doch zugleich etwas kratzend schmeckende Masse zusammengeklebt sind. 5 Theile Manna mit 100 Theilen Weingeist *in einem mit Rückflussröhre versehenen Kölbchen eine halbe Stunde* gekocht, geben unter Zurücklassung eines festen, nicht schmierigen, ungefähr 1 Theil betragenden Rückstandes eine Lackmus nicht verändernde Lösung, in welcher alsbald *feine, nadelförmige* Krystalle von Mannit in reichlicher Menge zu erscheinen beginnen. Im Wasserbade getrocknet, darf die Manna nicht über 10 Proc. verlieren, *eingeäschert nicht über 4 Proc. hinterlassen.*

Da das Auskochen der Manna mit Weingeist längere Zeit andauern muss, um sie in Lösung zu bringen, wurde dies im Texte angegeben und zugleich die Anwendung eines Rückflusskühlers vorgeschrieben; in dessen Ermangelung würde ein Ersatz des verdampfenden Weingeistes nothwendig sein. Bei halbstündigem Auskochen giebt eine gute Manna etwa $^4/_5$tel ihres Gewichts an den Weingeist ab; ein länger fortgesetztes oder mehrfach wiederholtes Auskochen führt noch mehr in Lösung. Aus letzterer scheidet sich beim Abkühlen der Mannit zum grössten Theile wieder aus und zwar in weissen, lockeren, feinen, nadeligen Kryställchen. Eine dahin gehende nähere Beschreibung wurde passender erachtet, als der Ausdruck der Pharm. Germ. II.: „reine“ Krystalle.

Eine Aschenbestimmung der Manna scheint sich zu empfehlen, da sie mitunter mit Quarzsand vermischt vorkommt. Reine Manna hinterlässt 2 bis 3 Proc. Asche, die gewöhnliche Gerace-Manna nicht über 4 Proc.

Pilulae Ferri carbonici.

Eisenpillen.

Eine Lösung von

Fünfzig Theilen Ferrosulfat 50

in

Zweihundert Theilen siedenden Wassers 200

wird in eine geräumige Flasche filtrirt, welche eine klare Lösung von

Fünfunddreissig Theilen Natriumbicarbonat 35

in

Fünfhundert Theilen lauwarmen Wassers 500

enthält.

Nachdem man den Inhalt der Flasche vorsichtig gemischt hat, füllt man dieselbe mit heissem Wasser, verschliesst sie lose und stellt sie bei Seite.

Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird entfernt und die Flasche wieder mit heissem Wasser gefüllt. Nach dem Absetzen zieht man die Flüssigkeit abermals ab und wiederholt diese Operation so oft, bis durch Baryumnitrat kaum noch eine Trübung in der Flüssigkeit hervorgerufen wird.

Den von derselben möglichst befreiten Niederschlag mischt man in einer Porzellanschale mit

Acht Theilen gepulverten Zuckers 8
und
Sechsundzwanzig Theilen gereinigten Honigs 26
und bringt die Mischung im Dampfbade rasch auf das
Gewicht von vierzig Theilen 40

Aus je 20 g dieser Masse forme man mit Zusatz von gepulverter Eibischwurzel 200 Pillen, welche mit Zimmt zu bestreuen sind.

Jede Pille enthält 0,025 g Eisen.

Pilulae Jalapae.

Jalapenpillen.

Drei Theile Jalapenseife 3
und
Ein Theil Jalapenpulver 1
werden zu einer Pillenmasse verarbeitet, aus welcher man Pillen von 0,1 g Gewicht herstellt.

Dieselben sind mit Lycopodium zu bestreuen und vor der Aufbewahrung an einem warmen Orte auszutrocknen.

Pix liquida.

Holztheer.

Produkt der trocknen Destillation des Holzes von Abietineen vorzüglich der Pinus silvestris und Larix sibirica. Dickflüssige, braunschwarze, meist durch mikroskopische Kryställchen etwas krümelige Masse von höchst eigenthümlichem Geruche. Mit Wasser geschüttelt, sinkt der Theer unter; ersteres färbt sich sehr schwach gelblich, nimmt den Geruch und Geschmack des Theeres und sauere Reaction an. Sehr verdünnte Eisenchloridlösung ruft in dem wässerigen Theerauszuge vorübergehend eine grüne, Kalkwasser bleibend eine braunrothe Färbung hervor.

Placenta Seminis Lini.

Leinkuchen.

Die harten, grauen Pressrückstände der Samen von Linum usitatissimum. Mit siedendem Wasser giebt das Pulver ein fade

schmeckendes, schleimiges Filtrat, worin nach dem Erkalten durch Schütteln mit Jod keine Blaufärbung entstehen darf. Das Mikroskop lässt in dem Pulver der Presskuchen Stückchen der Samenschale des Leins erkennen, welche von hellgelber, nicht schwarzbrauner Farbe sind.

Spiritus camphoratus.

Campherspiritus.

Ein Theil Campher	1
Sieben Theile Weingeist	7
Zwei Theile Wasser	2

Man löse den Campher ohne Erwärmung in dem Weingeist und füge das Wasser hinzu.

Klare, farblose Flüssigkeit von starkem Geruche und Geschmacke nach Campher und Weingeist, aus welcher durch Wasser der Campher in Flocken gefällt wird. Spec. Gewicht 0,885 bis 0,889.

Spiritus Cochleariae.

Löffelkrautspiritus.

Acht Theile Löffelkraut	8
Drei Theile Weingeist	3
Drei Theile Wasser	3

Das frische, in Blüthe stehende Kraut wird zerschnitten und mit dem Weingeist und Wasser der Destillation unterworfen, bis 4 Theile abgezogen sind.

Farblose, klare Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche und brennend scharfem Geschmacke. Spec. Gewicht 0,908 bis 0,918.

Wird eine Lösung von 0,1 g Bleiacetat in 5 ccm Wasser mit 5 ccm Löffelkrautspiritus vermischt und so viel Kalilauge hinzugefügt, dass die anfangs gefällte Bleiverbindung wieder gelöst ist, so muss diese Mischung beim Erhitzen bis zum Sieden dunkel gefärbt werden und bald einen schwarzen Niederschlag abscheiden.

Spiritus dilutus.

Verdünnter Weingeist.

Eine Mischung aus

Sieben Theilen Weingeist	7
und	
Drei Theilen Wasser	3

welche 67,5 bis 69,1 Volumprocente oder 59,8 bis 61,5 Gewichtsprocente Alkohol enthält. Sie sei klar, farblos und von 0,892 bis 0,896 spec. Gew.

Spiritus formicicus.

Ameisenspiritus.

loco Spiritus Formicarum.

Eine Mischung aus

Siebenzig Theilen Weingeist 70
Sechsundzwanzig Theilen Wasser 26
und
vier Theilen Ameisensäure 4

Farblose, klare Flüssigkeit von sauerer Reaction, welche auf Zusatz von Bleiessig weisse, federartige Krystalle von Bleiformiat abscheidet und aus einer Lösung von Silbernitrat beim Erwärmen metallisches Silber fällt. Spec. Gewicht 0,894 bis 0,898.

Bei dem Ameisenspiritus, zu welchem keine Ameisen mehr gebraucht werden und dessen wirksamer Bestandtheil auch sicherlich nirgends mehr von Ameisen abstammt, ist wohl eine Veränderung des Namens geboten. Statt des altherkömmlichen Spiritus Formicarum bringt die Commission die Bezeichnung: Spiritus formicicus in Vorschlag und fügt die stattgefundene Substitution unterhalb des Titels bei.

Tinctura Benzoës.

Benzoëtinctur.

Zu bereiten aus

Einem Theile Benzoë 1
mit
Fünf Theilen Weingeist 5

Eine Tinctur von röthlich-braungelber Farbe und benzoëartigem Geruche. Sie giebt mit Wasser eine milchähnliche, stark sauer reagirende Mischung.

Spec. Gewicht 0,875 — 0,882.

Tinctura Calami.

Calmustinctur.

Zu bereiten aus

Einem Theile Calmuswurzel 1
mit
Fünf Theilen verdünnten Weingeistes 5

Eine Tinctur von bräunlichgelber Farbe, von dem Geruche der Wurzel und bitter gewürzhaftem, brennendem Geschmacke.

Spec. Gewicht 0,903 — 0,909.

Tinctura Cannabis indicae.

Indisch-Hanftinctur.

Eine Lösung von

Einem Theile Indisch-Hanfextract	1
in	
Neunzehn Theilen Weingeist	19

Eine dunkelgrüne Flüssigkeit von eigenthümlich narkotischem Geruche und bitterlichem Geschmacke, welche schon durch eine geringe Menge Wasser getrübt wird und mit dem gleichen Volumen Wasser eine milchige Flüssigkeit giebt, aus der sich bald reichlich Harz abscheidet.

Vorsichtig aufzubewahren.

Spec. Gewicht 0,840—0,844.

Tinctura Cantharidum.

Spanischfliegentinctur.

Zu bereiten aus

Einem Theile Canthariden	1
mit	
Zehn Theilen Weingeist	10

Eine Tinctur von grünlichgelber Farbe, brennendem Geschmacke und dem Geruche der Canthariden.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,5.
Maximale Tagesgabe 1,5.

Spec. Gewicht 0,835—0,840.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Ueber die Abspaltung der Kohlenwasserstoffe aus den aromatischen Sulfosäuren mittelst überhitzten Wasserdampfes berichtet W. Kelbe. — Er konnte auf diese Weise nicht nur aus den Salzen aller aromatischen Sulfosäuren, die gerade in seinem Besitz waren, unter Zusatz der nöthigen Menge Schwefelsäure die Kohlenwasserstoffe abspalten, sondern dies gelang sogar, wenn der überhitzte Dampf auf trockene, schwefelsäurefreie Sulfosäuren einwirkte.

Die betreffenden Substanzen werden in einem Oelbade auf 180—220° erhitzt und dann in die flüssig gewordene Masse der Wasserdampf eingeleitet, der, bevor er in die Röhre gelangt, ein kupfernes, im Verbrennungsofen bis zur Hellrothglühhitze erhitztes Rohr passirt. *(Ber. d. d. chem. Ges. 19, 92.)*

Die chemische Zusammensetzung einiger seltener Minerale aus Ungarn ermittelte Ludw. Sipöcz.

1) Sylvanit von Offenbány. Silberweisse, prismatische und säulige Krystalle; eine Verbindung von Silbertellurid mit Goldtellurid von der Zusammensetzung $5 AgTe^2 + 6 AuTe^2$, eine Spur Kupfer und etwas Eisen enthaltend.

2) Kramerit von Nagyág ist ebenfalls ein Gold-Silbertellurid, enthält dabei auch noch eine geringe Menge Antimon (n. Cu u. Fe) und bildet stahlgraue, würflige und prismatische Krystalle von 8,353 spec. Gewicht und der Formel $3 AgTe^2 + 10 AuTe^2$.

3) Wolframit von Felsöbánya. Schwarze prismatische und tafelartige Krystalle von 7,458 spec. Gewicht und der Formel $WO^4Mn + 2 WO^4Fe$.

4) Semseyit von Felsöbánya bildet kleine, graue, tafelförmige Krystalle, hat 5,95 spec. Gewicht und zeigt sich als eine Verbindung von Schwefelblei mit Schwefelantimon der Zusammensetzung $7 PbS + 3 Sb^2S^3$.

5) Die Zinkblenden von Kapnik, Nagyaz und Schemnitz in resp. gelbbraunen, bräunlichrothen und gelben Krystallen zeigen als einfachste Formel ZnS, worin eine geringe Menge Zink durch die isomorphen Metalle Kadmium, Eisen und Mangan vertreten ist. *(Ber. d. d. chem. Ges. 19, 95.)*

Ueber α-Chlorphtalsäure. — J. Guareschi erhielt durch partielle Oxydation einer Lösung des bei 107° schmelzenden krystallinischen Dichlornaphtalins eine neue Chlorphtalsäure. Man erhitzt zu dem Zwecke auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit grün wird. Die aus dem Reactionsproducte gewonnene Säure krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen, seidenartigen, bei 184° schmelzenden Nadeln. Die α-Chlorphtalsäure $C^6H^3Cl{<}^{COOH}_{COOH}$ ist in Alkohol und Aether löslich und geht beim Erhitzen mit Phenol und Schwefelsäure in ein Phtaleïn über, welches in Kalilauge mit schön violetter Färbung löslich ist. Das Anhydrid der Orthochlorphtalsäure sublimirt in farblosen, bei 122—123° schmelzenden Nadeln. *(Ber d. d. chem. Ges. 19, 134.)*

Ueber die Einwirkung des Aetzkalis auf siedendes Pyrrol berichten G. Ciamician und M. Dennstedt, welche ersteres schon seit einigen Jahren an Stelle des Kaliums benutzen, um das Pyrrol aus dem Thieröle zu gewinnen. Wird Pyrrol einige Zeit mit festem KOH gekocht, so löst sich letzteres vollkommen auf, und beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem festen Krystallkuchen, der aus zwei Schichten gebildet ist. Die obere, etwas dunkler gefärbte Schicht besteht aus Pyrrolkalium, die untere aus Aetzkali, welches das bei der Reaktion freiwerdende Wasser gebunden hat: $C^4H^4NH + KOH = C^4H^4NK + H^2O$. Dieses Verhalten des Pyrrols wird in der Weise zur Gewinnung desselben aus dem Thieröle benutzt, dass die Fraktion, welche das Pyrrol enthält, mit einem grossen Ueberschuss reinen Aetzkalis am Rückflusskühler gekocht wird, bis die Masse völlig geschmolzen ist und die beiden oben erwähnten Schichten gebildet hat. Man lässt nunmehr erkalten, giesst das unverändert gebliebene Oel ab, wäscht die feste, fein gepulverte Krystallmasse sorgfältig mit wasserfreiem Aether aus, behandelt dann das Gemisch aus Pyrrolkalium und Aetzkali mit Wasser und destillirt im Dampfstrome. Das so gewonnene Pyrrol krystallisirt constant bei 130—131°. *(Ber. d. d. chem. Ges. 19, 173.)*

Germanium, ein neues, nichtmetallisches Element. (Vergl. S. 307.) — Im vergangenen Jahre fand A. Weissbach auf „Himmelfürst Fundgrube" bei Freiberg ein reiches Silbererz, welches er Argyrodit benannte. Das-

selbe enthielt je nach Reinheit 73—75 Proc. Silber, 17—18 Proc. Schwefel und etwas Quecksilber, sowie sehr geringe Mengen Eisen und eine Spur Eisen. Die noch so vorsichtig ausgeführte Analyse schloss immer mit einem Verlust von 6—7 Proc. ab. Jetzt hat Cl. Winkler gefunden, dass der Argyrodit ein neues, dem Antimon sehr ähnliches, aber doch scharf von diesem unterschiedenes Element enthält, welches er Germanium benennt. Der Argyrodit liefert beim Erhitzen unter Luftabschluss, am besten im Wasserstoffstrome, ein schwarzes, krystallinisches, ziemlich leicht flüchtiges und zu braunrothen Tropfen schmelzbares Sublimat, welches ausser wenig Schwefelquecksilber hauptsächlich Germaniumsulfid enthält. Letzteres ist eine Sulfosäure, löst sich leicht in Schwefelammonium und erscheint bei seiner Wiederabscheidung durch Salzsäure als ein in reinem Zustande schneeweisser, in Ammoniak sofort löslicher Niederschlag. Beim Erhitzen im Luftstrome oder beim Erwärmen mit Salpetersäure geht das Germaniumsulfid in ein weisses, bei Rothglühhitze nicht flüchtiges, in Kalilauge lösliches Oxyd über.

Dasselbe ist durch Wasserstoff leicht reducirbar und besitzt das so erhaltene Element, ähnlich dem Arsen, graue Farbe und mässigen Glanz, ist aber erst bei voller Rothglühhitze flüchtig. Es legt sich bei der Verflüchtigung in kleinen, im Ansehen an abgedunstetes Jod erinnernden Krystallen an die Glaswandung an. Vermuthlich füllt das Germanium die zwischen dem Antimon und dem Wismut im periodischen System befindliche Lücke aus, worüber die vom Verfasser in Aussicht gestellte Atomgewichtsbestimmung Auskunft geben wird. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 210.*)

Ueber die Producte der trockenen Destillation einiger fettsauren Silbersalze berichten Fr. Iwig und O. Hecht. Während die Produkte, welche bei der trockenen Destillation der fettsauren Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle entstehen, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen sind, ist über die Zersetzungsprodukte der fettsauren Salze schwerer Metalle fast nichts bekannt.

1) Silberacetat. Die einzigen nachweisbaren Zersetzungsprodukte des essigsauren Silbers waren Silber, Kohlenstoff, Essigsäure und Kohlensäure, so dass die Zersetzung wenigstens in der Hauptsache nach folgender Gleichung verlaufen muss: $4CH^3CO^2Ag = 3CH^3CO^2H + CO^2 + C + 4Ag$. Die ausgeführten quantitativen Versuche gaben in der That Resultate, welche mit der Gleichung befriedigend übereinstimmen.

2) Buttersaures Silber. Die Zersetzung desselben verläuft weniger glatt als die des Acetats. Der neben Silber bleibende Rückstand besteht nicht aus reinem Kohlenstoff, sondern scheint kleine Mengen von theerigen Bestandtheilen zu enthalten, welche ihm durch Aether entzogen werden konnten.

Als flüchtige Producte der trockenen Destillation des Silberbutyrats konnten nur Kohlensäure und Normalbuttersäure nachgewiesen werden. Der Prozess verläuft also in der Hauptsache dem vorhergehenden analog. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 238.*)

Zur Kenntniss der Krokonsäure und Leukonsäure bringen R. Nietzki und Th. Benckiser verschiedene neue Thatsachen herbei. Die vor mehr als 60 Jahren von Gmelin aus den Nebenproducten der Kaliumdarstellung gewonnene Krokonsäure $C^5H^2O^5$ gehört trotzdem bis jetzt zu den räthselhaften Erscheinungen in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Verf. stellten sie dar, indem sie 1 Theil salzsaures Diamidotetraoxybenzol mit 4 Theilen Kaliumcarbonat, 60 Theilen Wasser und 3 Theilen gefälltem Mangansuperoxyd etwa eine halbe Stunde lang kochten. Aus der abfiltrirten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung fällte Chlorbaryum das schwer lösliche, krokonsaure Baryum in goldgelben Blättchen der Formel $C^5O^5Ba + 3H^2O$. Das Kaliumsalz C^5HKO^5 bildet braungelbe, wasserfreie Nadeln.

Sättigt man die Krokonsäure mit natronhaltiger Kalilauge, so bildet sich C^5NaKO^5. Es krystallisirt wasserhaltig in schwefelgelben, rhombischen Blättchen, welche sich beim Trocknen unter Wasserverlust tiefroth färben.

Die Formel der Krokonsäure ist durch diese verschiedenen Salze als $C^5H^2O^5$ festgestellt.

Leukonsäure. Schon Gmelin machte die Beobachtung, dass die gelbe Lösung der Krokonsäuresalze durch oxydirende Agentien, wie Salpetersäure und Chlor, entfärbt wird. Die dabei gebildete Leukonsäure war jedoch bis jetzt nur als amorphe farblose Masse erhalten, während die Verfasser sie krystallisirt erhielten. Trägt man feingepulverte, reine Krokonsäure in die 6—8fache Menge mit Eis gekühlter HNO^3 von 1,36 spec. Gewicht ein, so löst sich dieselbe zunächst unter Stickoxydentwickelung und nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von kleinen, farblosen Nadeln, welche durch Abwaschen mit Aetheralkohol und schliesslich mit Aether rein erhalten werden. Die Analyse der lufttrockenen Leukonsäure führte zu der Formel $C^5H^{10}O^{10}$, bei 100° verliert sie ein Mol. Wasser und bildet eine Substanz der Zusammensetzung $C^5H^8O^9$.

Steht eine wässerige Leukonsäurelösung einige Tage mit salzsaurem Hydroxylamin, so scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, aus dem leicht ein Körper $C^5H^5O^5N^5$ zu erhalten ist. Dieser Körper entsteht zweifelsohne aus der Leukonsäure durch Eintritt von 5 Hydroxylaminresten für 5 Sauerstoffatome, so dass der wasserfreien Leukonsäure die Formel C^5O^5 zukäme, entstanden aus der Krokonsäure $C^5H^2O^5$ durch Wegoxydation von 2 Atomen Wasserstoff. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 293.*)

Ueber Coccerin aus lebender Cochenille. — Professor Liebermann gelangte vor Kurzem in den Besitz lebender Cochenille, welche sich noch auf der Nährpflanze — Opuntia Coccinellifera — befand, und konnte das von ihm in den Handelscochenillen aufgefundene eigenthümliche Wachs auf dem unpräparirten, lebenden Insekt constatiren.

Die fleischigen herz- und scheibenförmigen Theile des Cactus erscheinen auf beiden Seiten auf den ersten Blick wie von dichten Schimmelvegetationen bedeckt, unter denen man erst bei genauerer Betrachtung die gleichfalls vollständig weiss überzogenen, ganz regungslosen, weiblichen Cochenilleläuse entdeckt. Dieser anscheinende Schimmel besteht aus in Benzol fast völlig löslichen feinen Wachsfäden und Stückchen, welche aus den Wachsdrüsen der Haut der Cochenille hervortreten.

Geflügelte männliche Thierchen waren auf den Pflanzen nicht mehr vorhanden, dagegen zahlreiche kleine, weisse, eiförmige, an der Spitze durchbohrte Cocons, aus welchen dieselben ausgeschlüpft waren. Diese Cocons bestanden zu $^3/_4$ ihres Gewichts aus fast reinem Coccerin, nach dessen Fortnahme durch Benzol nur ein ganz dünnes Netz von den Formen des Cocons zurückblieb. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 328.*)

Die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natrium studirten M. Hönig und E. Zatzek und fanden, dass unterschwefligsaures Natrium durch $KMnO^4$ auch in der Kochhitze nur in alkalischer, nicht aber — wie Gläser vor kurzem behauptet hat — in neutraler Löung vollständig oxydirt wird, d. h. dass sämmtlicher Schwefel in Schwefelsäure übergeführt wird. Wurde Natriumhyposulfit in neutraler wässeriger Lösung bei Kochhitze so lange mit $KMnO^4$ versetzt, bis dauernde Rothfärbung eintrat, der Ueberschuss des letzteren mit Alkohol weggenommen, vom gebildeten Niederschlage filtrirt, im Filtrate die Schwefelsäure in gewohnter Weise als $BaSO^4$ gefällt und das neue Filtrat mit Bromwasser digerirt, so entstand in der Flüssigkeit von neuem ein Niederschlag von $BaSO^4$. Es war demnach durch $KMnO^4$ nicht aller Schwefel in Schwefelsäure übergeführt. Wahrscheinich wird ein geringer Theil nur zu Dithionsäure oxydirt, denn dieser kommt allein von allen Thionsäuren die Eigenschaft zu, in der Kochhitze nicht durch $KMnO^4$, wohl aber durch Halogene höher odydirt zu werden. (*Monatsh. f. Chem. 7, 48.*)

Ueber einige aromatische Jodidchloride berichtet C. Willgerodt. Trifft Chlor mit den jodirten Paraffinen zusammen, so wird das Jod durch

Chlor substituirt und aus den Verbindungen als solches ausgeschieden. Die Jodbenzole, wahrscheinlich auch viele andere jodirte aromatische Kohlenwasserstoffe, verhalten sich jedoch ganz anders. Das Jod wird zunächst nicht deplacirt, sondern geht von dem einwerthigen in den dreiwerthigen Zustand über und veranlasst die Addition von 2 Chloratomen. Verfasser belegt solche Verbindungen mit dem Namen „aromatische Jodidchloride".

Phenyljodidchlorid $C^6H^5JCl^2$ wird sehr leicht erhalten, wenn man Jodbenzol in Chloroform löst und Chlor hineinleitet. Die Masse erstarrt zu einem Krystallbrei und wird zwischen Fliesspapier getrocknet; durch Umkrystallisation aus Chloroform wird es in schönen, gelben Nadeln erhalten. Beim Erwärmen — es kann nicht einmal 80° vertragen — wird es in Jodbenzol und Chlor zerlegt.

Auf analoge Weise wurden Bromphenyljodidchlorid $C^6H^4BrJCl^2$, Tribromphenyljodidchlorid $C^6H^2Br^3JCl^2$ und Nitrophenyljodidchlorid $C^6H^4NO^2JCl^2$ dargestellt. Aromatische Jodidbromide scheinen dagegen sich nicht bilden zu lassen, wenigstens ergaben alle Versuche ein negatives Resultat. (*Journ. prakt. Chem. 33, 154.*)

Ueber eine neue Bildungsweise der Unterphosphorsäure, welche bekanntlich von Th. Salzer entdeckt wurde, berichtet A. Sänger. Derselbe fand, dass bei der Einwirkung von Silbernitrat auf phosphorige Säure in neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung zunächst eine Oxydation der phosphorigen Säure zu Unterphosphorsäure unter Reduktion des Silbersalzes zu Silberoxydul stattfindet. Das entstandene Silberoxydul zerfällt aber äusserst schnell und bewirkt eine weitere Oxydation der Unterphosphorsäure zu dreibasischer Phosphorsäure, es konnte deshalb auch weder die berechnete Menge Silberoxydul, noch die Unterphosphorsäure resp. des unterphosphorsauren Silbers erhalten werden.

Ein krystallisirtes Hydrat der Unterphosphorsäure erhielt Sänger, indem er eine wässerige Lösung derselben zunächst bei einer Temperatur bis zu 40° und darauf über concentrirter Schwefelsäure unter der Luftpumpe concentrirte. Nach mehreren Wochen hatten sich in der syrupdicken Flüssigkeit weisse, würfelförmige Krystalle abgeschieden. Dieselben haben die Zusammensetzung $H^4P^2O^6 + H^2O$, beginnen bei 79,5° zu schmelzen und sind vollständig geschmolzen bei 81,5°. Bei einer nochmaligen Bestimmung des Schmelzpunktes mit bereits dazu verwandter Substanz fand sich der Schmelzpunkt bei 70°. Alsdann krystallisirt die Säure nicht wieder, auch nicht durch Abkühlen, sondern bleibt eine amorphe durchsichtige Masse. (*Liebigs Ann. Chem. 232, 1.*)

Ueber Unterphosphorsäure berichtet gleichzeitig auch Th. Salzer noch einige neue Thatsachen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird neutrales unterphosphorsaures Natrium mittelst Brom in saures pyrophosphorsaures Natrium übergeführt nach der Gleichung:

$$Na^4P^2O^6 + Br^2 + H^2O = Na^2H^2P^2O^7 + 2NaBr.$$

Durch Weingeist sind die beiden Reactionsproducte leicht von einander zu trennen. Verfasser stellte ferner mehrere neue Salze der Unterphosphorsäure dar.

Dimagnesiumsubphosphat $Mg^2P^2O^6 + 12H^2O$ wird als krystallinischer Niederschlag gefällt, wenn eine Lösung von 1 Mol. $Na^4P^2O^6$ mit einer Lösung von 2 Mol. $MgSO^4$ kalt gemischt wird. Nimmt man 1 Mol. $MgSO^4$, so erhält man beim Eindunsten der Lösung Monomagnesiumsubphosphat $MgH^2P^2O^6 + 4H^2O$.

Monocalciumsubphosphat $CaH^2P^2O^6 + 6H^2O$. Durch Digestion von 1 Mol. saurem unterphosphorsaurem Baryum mit 1 Mol. Calciumsulfat erhält man eine Auflösung des sauren unterphosphorsauren Calciums, welche bei etwa 25° verdunstet, das Salz in unscheinbaren Efflorescenzen zurücklässt.

Tetrasilbersubphosphat $Ag^4P^2O^6$ wird sowohl in der Lösung des neutralen wie des sauren Natriumsubphosphates als weisser, nicht sehr licht-

empfindlicher Niederschlag gefällt. Das saure Salz scheint nicht darstellbar zu sein. (*Liebigs Ann. Chem. 223, 114.*) *C. J.*

Vom Auslande.

Nachweis von Caramel. — Um in Branntweinen verschiedener Art den zur Färbung eventuell verbrauchten Caramel nachzuweisen, hat Longi die Methode Amthors (Archiv 1885, pag. 109) benutzt und vergleichende Versuche zwischen dieser und der Probe mit Fehling'scher Lösung angestellt. Es wurde der Verdampfungsrücktsand von 50 g Branntwein auf seine reducirende Kraft geprüft und es ergab sich im allgemeinen, dass durch Fehling-sche Lösung ebenso sicher, wie durch die Amthor'sche Paraldehyd-Probe Caramel nachgewiesen werden konnte. In einigen Fällen jedoch, in welchen die Paraldehyd-Probe keinen Caramel anzeigte, ergaben sich Spuren von Reduktion bei der Fehling'schen Lösung. Es scheint demnach, dass zuweilen ausser dem Caramel auch noch geringe Spuren anderer reducirender Substanzen vorhanden sein können. Die Menge der festen Substanzen schwankte in 100000 von 26 bis 316, ohne dass diese Zahlen mit dem Caramelzusatze in Einklang zu bringen gewesen wären. (*Pharmacist. VIII. 1885.*)

Giftigkeit von Wassergas und gewöhnlichem Leuchtgas. — „A study of the relative poisonous effects of coal and water gas" nennt sich eine kleine Broschüre von Sedgwick und Nichols, in welcher die relative Giftigkeit von Leuchtgas und dem in neuerer Zeit häufig verwendeten sog. Wassergas, d. h. einem mit Kohlenoxydgas gemengten Wasserstoffgas auf Grund analytischer und physiologischer Experimente erörtert wird. Obgleich jedes Leuchtgas eingeathmet ein Gift ist, so kommt doch dem Wassergas diese Eigenschaft wegen seines hohen Kohlenoxydgehaltes in höherem Grade zu. Die nachfolgenden analytischen Durchschnittszahlen, der oben genannten Abhandlung entnommen, mögen dies andeuten.

	Leuchtgas	Wassergas
Leuchtstoffe	6,19	12,48
Sumpfgas	37,41	20,55
Wasserstoff	46,38	36,34
Kohlenoxyd	5,53	27,46
Stickstoff	3,72	2,56
Sauerstoff	0,25	0,26
Kohlensäure	0,52	0,35

Natürlich sind sowohl Leuchtgas als Wassergas je nach ihrer Bereitung durchaus verschieden zusammengesetzt. Aus den angeführten Zahlen ist aber, wie die Verfasser ausdrücklich bemerken, durchaus nicht zu schliessen, dass Wassergas, da es fünfmal mehr Kohlenoxyd enthalte, auch fünfmal giftiger sei als Leuchtgas; es lassen sich bestimmte Zahlen hierfür nicht aufstellen.

Durch Experiment bewiesen die Verfasser, dass in einem Zimmer von mittlerer Grösse aus dem geöffneten Hahn eines Gasbrenners kaum so viel Gas ausströmen kann, dass ein Mensch vergiftet wird. Im Allgemeinen kann man sagen, dass bei einem Gehalt von 0,2 Proc. Leuchtgas oder Wassergas die Luft lange Zeit ohne direkte Gefahr eingeathmet werden kann, dass dagegen bei einem Gehalt von 8 Proc. Gas die eingeathmete Luft in kurzer Zeit unbedingt tödtlich wirkt.

Wer sich näher für diesen Gegenstand interessirt, sei auf die interessante Abhandlung, welche ausser einer grösseren Anzahl von Analysen auch eine genaue Beschreibung der analytischen Methode, sowie der Thierexperimente bringt, verwiesen.

Extractum cinchonae liquidum. — Ob dieses Präparat der englischen Pharmakopöe ein rationelles sei oder nicht, darüber ist schon viel gestritten worden. Da uns die Sache direkt nicht berührt, so sei hier nur erwähnt, dass, wie B. H. Paul fand, durch den von der Pharmakopöe vorgeschriebenen

Process nur etwas mehr als die Hälfte der in der Rinde vorhandenen Alkaloïde ausgezogen werden. Hiervon befindet sich in dem ersten Fünftel des Percolats schon 50 Proc., so dass man durch fraktionirte Percolation sehr verschieden starke Extracte erhalten kann. In Bezug auf das Verhältniss von Extract zu Alkaloïd sei noch bemerkt, dass der Extractgehalt im Percolat sehr schnell und stetig, der Alkaloïdgehalt aber nur langsam abnimmt. Daher ist das zuletzt abfliessende Percolat im Verhältniss an Alkaloïden reicher. (*Pharm. Journ. Transact. Ser. III. 810.*)

Bestimmung des Glycerins. — W. Fox und J. A. Wanklyn fanden, dass die gewöhnlichen Methoden zur Bestimmung des Glycerins ungenau seien. Sie geben dagegen eine andere Methode, welche auf der Thatsache beruht, dass Glycerin durch Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung in Oxalsäure übergeführt wird nach der Formel

$$C^3H^8O^3 + O^3 = C^2H^2O^4 + CO^2 + 3H^2O.$$

Die Oxalsäure kann durch Kalk gefällt und die Menge des Glycerins durch Rechnung gefunden werden.

Der Process zur Bestimmung ist folgender: Eine wässerige Lösung von Glycerin, welche nicht mehr als 0,25 g $C^3H^8O^3$ enthalten soll, macht man durch Zusatz von 5 g trockenem Kalihydrat alkalisch und setzt gepulvertes Kaliumpermanganat bis zur Erreichung einer röthlichvioletten Farbe hinzu. Die Lösung wird eine halbe Stunde lang auf dem Kochpunkte erhalten, darauf das überschüssige Permanganat durch schweflige Säure (flüssig oder gasförmig) zerstört. Die Flüssigkeit, welche nun farblos sein soll, filtrirt man von dem ausgeschiedenen Manganhyperoxyd ab, säuert mit Essigsäure an und kocht. Darauf setzt man ein Kalksalz (Chlorcalcium) hinzu, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht mit kochendem Wasser aus. Da der Niederschlag nicht reines Kalkoxalat ist, so muss man die Oxalsäure in demselben noch genauer bestimmen, was auf gewöhnliche Weise durch Titriren mit Permanganat geschieht. Mit einem geringen Aufwand von Sorgfalt soll diese Methode sehr genaue Resultate geben, die bei vielen Versuchen unter 0,5 Proc. differirten.

Bei der Verseifung der Fette, bei welchen Glycerinbestimmungen vorkommen, muss darauf geachtet werden, dass sämmtlicher Alkohol vorher ausgetrieben ist, denn dieser giebt im verdünnten Zustande mit Permanganat ebenfalls Oxalsäure. Andere Säuren aus der Essigsäurereihe beeinflussen die Reaction nicht, dagegen dürfen Acrylsäuren nicht anwesend sein. (*Chem. News. — Chem. u. Drugg. Jan. 1886.*)

Werthbestimmung der Strychnospräparate. — Den Arbeiten, welche während des letzten Jahres über den Alkaloïdgehalt der Strychnospräparate von Dunstan und Short und dem Referenten geliefert worden sind, schliesst sich eine weitere von A. B. Lyons an. Der Autor hat nach der von Dunstan und Short angegebenen Methode eine grössere Anzal amerikanischer Fluidextracte untersucht und kam dabei zu demselben Resultat, wie die oben genannten Autoren, nämlich dass diese Fluidextrakte Präparate von durchaus verschiedenem therapeutischen Werth seien. Das Verhältniss stellte sich sogar noch bei weitem ungünstiger als bei den bis jetzt untersuchten deutschen und englischen Extracten, denn nach Lyons schwankte der Gehalt an Gesammtalkaloïden zwischen 14,5 und 24,2 Proc.; in 20 verschiedenen festen Extracten (von Pillenconsistenz) wurde der Gehalt von 12,8 bis 18,2 gefunden. Lyons schlägt daher ebenfalls ein „standardized“ Extract, d. h. ein Extract von einem bestimmten Gesammtalkaloïdgehalt vor und empfiehlt zur Darstellung und Stellung die Methode von Dunstan und Short. Der Verfasser erörtert zugleich an einer Reihe von Beispielen die Frage, ob die Stellung auf einen bestimmten Alkaloïdgehalt ein Fortschritt sei, da doch immer noch zwei Alkaloïde in sehr schwankendem Verhältnisse vorkommen würden. Die Schwankungen werden jedoch durch die Feststellung eines

Normal-Gesammtgehaltes bedeutend geringer und schon deshalb ist dieselbe zu empfehlen. (*Drugg. Cirkular 1885. 253.*)

Percolation und Abdampfung. — W. Inglis Clark sprach sich kürzlich in einem Vortrage über Percolation entschieden für das Fernhalten höherer Temperaturen bei Erschöpfung der Drogen aus, da in vielen Fällen eine Zersetzung der wirksamen Stoffe herbeigeführt würde. Besonders wurde dieser Fall an Extractum ergotae liquidum Ph. britt. erläutert und zugleich einige Verbesserungsvorschläge für das Präparat der englischen Pharmakopöe gemacht. Das Concentriren der Flüssigkeiten durch Abdampfen soll dadurch vermieden werden, dass man geringere Mengen Flüssigkeiten anwendet, dagegen höhere Percolatoren oder dass man dieselbe Flüssigkeit nacheinander verschiedene Percolatoren passiren lässt. (*Pharm. Journ. Transact. Ser. III. Nr. 808.*)

Cocaïnum hydrochloricum. — Es ist von einigen Seiten behauptet worden, dass in der wässerigen Lösung des salzsauren Cocaïns sich ein anhydrisches Salz ausschiede. A. B. Lyons tritt dieser Ansicht entgegen und stellt fest, dass auf Grund zahlreicher Experimente bewiesen sei, das aus der salzsauren Lösung sich ausscheidende Salz enthalte 2 Molecüle oder 9,6 Proc. Krystallwasser. Solche Krystalle kommen jetzt, obgleich von geringerem therapeutischen Werth, doch zu höherem Preise in den Handel (wenigstens in Amerika) und es sei daher nöthig, beim Einkaufe auf die Grösse des Wassergehaltes zu achten. Die Mengen an Krystallisationswasser und anhängender Feuchtigkeit, welche das käufliche kleinkrystallinische Salz enthält, beträgt nach Lyons 6 bis 8 Proc. und der Autor hält es daher für nöthig, in einer officiellen Beschreibung des Salzes auch die Höhe des Wassergehaltes aufzunehmen. Leider ist die Beschreibung in der neuen britischen Pharmakopöe voller Irrthümer. (*Amer. Journ. of Pharm. 1885. XII. 596.*)

Ausländische Drogen.

Piper Methysticum. Kava-Kava. — Die Wurzel von diesem Strauche, welcher auf den Sandwichinseln und anderen Inseln des stillen Oceans wächst, wird von den Eingebornen zur Bereitung eines berauschenden Getränkes, genannt „Kava“, gebraucht. In den Handel kommt das Rhizom in Stücken von verschiedener Grösse, die Wurzeln und Würzelchen häufig in Form einer Fflechte zusammengebunden. Die Rinde ist von graubrauner Farbe, ziemlich dünn und zerbrechlich. Eine genauere botanische Beschreibung mit einem mikroskopischen Bild des Wurzelquerschnittes, sowie einer Abbildung der ganzen, im Handel befindlichen Wurzel giebt Otto A. Wall. Das Loupenbild der Wurzel zeigt einen hellen Kern, von welchem zahlreiche, abwechselnd hell und dunkel gefärbte Strahlen (Markstrahlen und Fibrovasalstränge) ausgehen, die Parenchymtheile der Rinde erscheinen dunkler gefärbt. Die Wurzel enthält Stärke, ein hellgelbes Oel, ein scharfes Harz und eine krystallinische Substanz, welche den Namen Kavahin oder Methysticin erhalten hat. In der Medicin wird die Droge als Stimulans und Diureticum gebraucht, sie wird in Form des Fluidextracts zu 1 bis 5 g gegeben. (*Pharmacist. IX. 1885.*)

Fabiana Imbricata. R. u. P. — Pichi. — Diese neue, aus Chili stammende Droge gehört zu den Solanaceae, tribus Nicotianeae. Grössere Mengen der Droge sollen in jüngster Zeit nach den vereinigten Staaten, nach Deutschland, England und Frankreich zur näheren Untersuchung geschickt sein. Die Geschichte der Droge, sagt Henri H. Rusby in der „Therap. Gazette“, weicht nicht besonders ab von derjenigen anderer Pflanzen, denn es kehren auch hier die Erzählungen alter Weiber von unglaublichen Kuren, von unheilbaren, von den Aerzten aufgegebenen Kranken wieder, welche schliesslich denn durch dieses vorzügliche Mittel dem Leben wiedergegeben wurden. Aber abgesehen von diesen sagenhaften Wirkungen scheint das Mittel auch von den chilenischen Aerzten z. B. bei Albuminurie und anderen Fällen

geschätzt zu sein. Dr. Manuel Ramires hat es bei verschiedenen solchen Fällen angewendet.

Es scheinen sowohl die Zweigspitzen als auch die Rinde der Droge Anwendung zu finden. Die stark harzhaltige Rinde ist von grauer Farbe und durch zahlreiche, kurze, scharfe Längsrisse rauh, hin und wieder zeigen sich kleine Erhebungen. Das Holz ist schwer und von gleichmässig weissgelber Farbe. Bei der vorläufigen chemischen Untersuchung wurden keine Anhaltspunkte gewonnen, welche auf die Anwesenheit eines Alkaloïdes schliessen lassen konnten; es scheint vielmehr die Wirksamkeit der Droge dem in derselben sehr reichlich vorkommenden Harz zuzuschreiben zu sein. (*Therap. Gaz. XII. pag. 810. 1885.*)

Ailanthus glandulosa Desfont. — Fred. Horace Davis hat die Rinde dieser Pflanze einer Analyse unterworfen, jedoch ist nicht angegeben, ob die Zweig- oder Stammrinde verwendet worden ist. Es wurden gefunden: Fettes Oel, Chlorophyll, Harz, Wachs, Zucker, Tannin, Eiweiss, Gummi, Stärke, Pectinkörper, Oxalsäure und wahrscheinlich eine krystallisirbare organische, in Alkohol lösliche Substanz. Die Destillation ergab eine Spur ätherischen Oeles. Alkaloïde und Glycoside konnten nicht gefunden werden. (*Amer. Journ. of Pharm. XII. pag. 600. 1885.*)

Eucalyptus-Producte. — Ausser dem Kino, dem eingedickten Safte gewisser Eucalyptus-Arten liefern diese Pflanzen noch das in neuerer Zeit zu grösserer Anwendung gekommene Oel. Der Procentgehalt der Blätter an Oel differirt nach Nitschke und Bosisto ausserordentlich und hängt auch von der Zeit ab, zu welcher die Blätter gesammelt werden; in der Regenzeit soll der Oelgehalt am höchsten sein. Von den 13 verschiedenen Ecalyptus-Arten, welche die Verfasser anführen, ist die Ausbeute bei E. amygdalina am grössten, nämlich 500 Unzen aus 1000 Lbs. frischer Zweige und Blätter; die geringste Ausbeute giebt E. viminalis (7 Unzen), und E. globulus steht mit 120 Unzen in der Mitte. Eine sehr ausführliche Monographie der Eucaluptus-Arten ist von F. von Müller erschienen. (*Pharm. Journ. Transact. Ser. III. Nr. 811.*)

Cultivirung des Cocastrauches. — In dem Schlusswort eines längeren Artikels über die Cocapflanze, die Gewinnung, Zubereitung und Versendung der Blätter spricht Henry H. Rusby die Ansicht aus, dass der Cocastrauch wahrscheinlich auch in vielen Ländern gedeihen würde, in denen man ihn jetzt nicht kennt und dass eine Cultivirung wahrscheinlich von Erfolg sein würde. Unter den Ländern, in denen sich Versuche empfehlen würden, nennt Rusby Guatemala, Mexico, Ost- und Westindien, das südliche China, Theile von Afrika und vielleicht Italien. Ob der Anbau in den Vereinigten Staaten gelingen würde, ist zweifelhaft. Die Pflanzen dürfen keinen grossen Wasserzufluss zu den Wurzeln haben, dagegen müssen sie sich während des grösseren Theils des Jahres in einer feuchten Atmosphäre befinden. Jamaica dürfte nach Rusby sehr hoffnungsvolle Bedingungen für den Anbau der Coca bieten. (*Therap. Gazette. 1886. Nr. 1.*)

Wenn man bedenkt, welch ungeheure Vortheile für die Menschheit durch den Anbau der Chinabäume in Ostindien und Java gewonnen sind, so wäre die Cultivirung des Cocastrauches gewiss von grosser Tragweite für die Therapie der Zukunft. Dr. *O. S.*

Die electrische Leitungsfähigkeit einer sehr grossen Zahl von Kohlenstoffverbindungen ist mittelst sehr vollkommener Apparate von Bartoli bestimmt und der Versuch gemacht worden, allgemeine Regeln aufzustellen.

Als Nichtleiter des Stromes erwiesen sich ausnahmslos alle festen Kohlenstoffverbindungen bei Temperaturen, welche dem Schmelzpunkt nicht zu nahe liegen.

Wenn in einer nichtleitenden Flüssigkeit ein im flüssigen Zustande leitungsfähiger Körper aufgelöst wird, so ist diese Lösung leitend, während durch Lösen von in flüssigem Zustande nicht leitenden Verbindungen in nicht leitenden Flüssigkeiten naturgemäss auch nichtleitende Lösungen entstehen.

Nichtleitende Flüssigkeiten bleiben es beim Erwärmen, während leitende dabei eine Erhöhung ihres Leitungsvermögens erfahren.

Im flüssigen Zustande sind bei allen Temperaturen Nichtleiter sämmtliche Kohlenwasserstoffe, ihre Halogensubstitutionsprodukte, die Halogenverbindungen der Alkoholradicale, die einfachen und zusammengesetzten Aether.

Dagegen sind Leiter Wasser, Alkohole, Pseudoalkohole, Ketone, Aldehyde, Säuren, Anhydride, Chinone, Phenole, flüssiges Ammoniak, Amine und die hieraus durch Eintritt eines Halogens an Stelle des negativen Radicals entstehenden Substitutionsprodukte und es ist die Leitungsfähigkeit aller dieser Verbindungen für Electricität um so geringer, je complicirter die Zusammensetzung.

Leiter sind ferner die Amide und Anilide, sowie deren Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte, ebenso die Aniline, Pyridin und viele seiner Derivate, sodann die Nitroverbindungen.

Der Verfasser hat sich eingehendere Ausführungen der gewonnenen Ergebnisse vorbehalten. (*L'Orosi, 1886. pag. 10.*)

Die Wirkung von Chlor auf wasserfreies Chloral wurde von Gautier studirt und es fand derselbe, entgegen den Angaben anderer Forscher, dass dabei eine Flüssigkeit, nämlich Vierfachchlorkohlenstoff, sowie zwei Gase, Carbonylchlorür und Chlorwasserstoff auftreten. Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung: $CCl^3 . CHO + 4Cl = CCl^4 + HCl + COCl^2$. Die letztere Verbindung spaltet, wenn Wasser zutreten kann, Kohlensäure ab. (*Bull. Soc. chim. Par. 1886. T. 45. p. 86.*)

Der Nachweis von Aceton in thierischen Flüssigkeiten hat ein erhöhtes praktisches Interesse gewonnen, seit man weiss, dass ein bestimmtes Stadium der Zuckerkrankheit durch mehr oder minder reichliches Vorkommen von Aceton im Harn charakterisirt ist. Die früher zur Führung des Nachweises dieses Vorkommens benutzten Reactionen, angebliche Röthung des Harns durch Schwefelsäure und Bräunung durch Eisenchlorid, haben sich nicht als stichhaltig erwiesen.

Chautard empfiehlt daher, eine Eigenschaft des Acetons zu benutzen, welche dasselbe mit den Aldehyden und einigen wenigen anderen organischen Verbindungen gemein hat, nämlich die Lösungen der Rosanilinsalze violett zu färben, welche Färbung durch Schwefligsäure nicht verändert wird, während diejenige des ursprünglichen Farbstoffs dadurch verschwindet. Man stellt sich durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine Lösung von 0,25 g Fuchsin in Wasser bis zur Entfärbung ein geeignetes Reagens her, welches in der Menge von höchstens 1 ccm zu 20 ccm Harn gebracht in demselben spätestens nach 5 Minuten eine deutliche Violettfärbung selbst bei sehr geringem Acetongehalt hervorruft. Ist letzterer minimal oder der Harn zu dunkel gefärbt, so werden von 200 ccm des letzteren 20 ccm abdestillirt und mit diesem, alles Aceton enthaltenden Destillat die Reaction angestellt. (*Bull. Soc. chim. Par. 1886. T. 45. p. 83.*)

Das Pulvern der Borsäure hat bekanntlich seine besonderen Schwierigkeiten. — Yernaux empfiehlt daher, die grosse Verschiedenheit der Löslichkeit der Borsäure in kaltem und heissem Wasser zu benutzen, indem man 50 g derselben in einer gerade ausreichenden Menge kochenden Wassers löst und diese Lösung bis zum völligen Erkalten in einem mehr hohen als weiten Gefäss mittelst eines Quirls in wirbelnder Bewegung erhält. Hierbei scheiden sich sieben Achtel der gelöst gewesenen Säure in Form eines mikrokrystallinischen Pulvers aus, welches von der nun kalt gesättigten Lö-

sung, die wieder aufs Neue bei Siedhitze mit Borsäure gesättigt wird, einfach zu trennen und bei 100° zu trocknen ist. (*Journ. Pharm. d'Anvers, 1885. Decembre. p. 486.*)

Reisstärke, mit Aether gewaschen und bei 110° getrocknet, liefert bei der Invertirung mittelst zweiprocentiger Salzsäure weniger Glycose, als der Rechnung entspricht. Sostegni hat als Ursache dieser Anomalie eine sich beim sechsstündigen Erwärmen der Reisstärke mit einprocentiger Salzsäure in weissen Flocken abscheidende Substanz aufgefunden, welche neben 15 bis 20 Proc. eines bei 48° schmelzenden Fettes aus einem Kohlehydrat besteht, das getrocknet ein lederartiges Aussehen hat, in der Hitze eine poröse Kohle und schliesslich ein Procent Asche hinterlässt und beim Invertiren eine relativ sehr geringe Menge, 100 auf 98,5 Theile, Glycose liefert. In der Beimischung dieser Substanz würde demnach die verhältnissmässig geringe Glycoseausbeute beim Invertiren von Reisstärke zu suchen sein. (*Gazz. chim. ital. p. Journ. Parm. Chim. 1886. Tome XIII. p. 130.*)

Sondirungen des Meeresbodens durch zwei französische Schiffe, welche aus den grössten Tiefen, in den beträchtlichsten Entfernungen vom Lande, sowie unter den verschiedensten Längen und Breiten Grundproben heraufholten, haben nach Dieulafait den untrüglichen Beweis geliefert, dass Zink und Kupfer mit zu den Substanzen gehören, welche sich heute noch unausgesetzt aus normalem Seewasser ablagern. (*Ac. d. sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886. Tome XIII. pag. 128.*)

Arsensäurehydrate sind von Joly in der Zahl von dreien nachgewiesen worden und zwar kommen in denselben auf je 1 Aeq. Arsensäure $1^1/_2$, 3 und 4 Aequivalente Wasser. Das erstgenannte ist am stabilsten und wird durch Erwärmen der beiden anderen, welche aus mehr oder minder übersättigten Lösungen anschiessen, auf 110° bis zur Gewichtsconstanz erhalten. In Wasser löst es sich rasch und unter Erwärmung auf. (*Ac. d. sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886. Tome XIII. p. 125.*)

Arsensaure Salze finden häufig therapeutische Verwendung. Dabei machte Lefort die Beobachtung, dass der Wassergehalt des von den chemischen Fabriken gelieferten Natriumarsenates zwischen 42 und 57 Proc., also in einem für ärztliche Zwecke sehr relevanten Umfange schwanke. Luton empfiehlt deshalb die ausschliessliche Verwendung des Doppelarsenates von Kalium und Natrium, welches constant genau 15 Aequivalente Wasser enthält, da seine Krystalle weder hygroscopisch sind, noch verwittern. Dabei ist diese Verbindung leicht löslich in Wasser und eignet sich gleich gut zur innerlichen, wie zur hypodermatischen Anwendung. (*Bull. gén. thérap. p. Journ. Pharm. Chim. 1886. Tome XIII. p. 118.*)

Die Natronsalpeterlager der Tropen müssen sich nach Untersuchungen von Muntz in einer den heute bei uns vor sich gehenden Nitrificationsvorgängen analoger Weise gebildet haben, d. h. aus todten Organismen unter dem Einfluss eines Mikroorganismus. Das Vorkommen von Bromaten und Jodaten in jenen Salpeterlagern beweist, dass während der Bildung der letzteren Meerwasser in mehr oder minder concentrirtem Zustand eine Rolle spielte. Ursprünglich wird wohl Calciumnitrat aus dem vorhandenen Kalkfels gebildet worden sein und dasselbe hat sich dann durch Wechselzersetzung mit dem Seesalz in Natriumnitrat und Chlorcalcium umgesetzt. Ueberall, wo organische, besonders thierische Reste der Nitrification unter den in der Natur gegebenen Bedingungen anheimfallen, findet man als letzten Zeugen des thierischen Ursprungs erhebliche Mengen von Calciumphosphat, welches beim Auslaugen der Massen zurückbleibt. Da nun jene Phosphate in den natürlichen Salpeterlagern fehlen, so muss angenommen werden, dass dieser Salpeter nicht an seiner ursprünglichen Bildungsstätte sich befindet, sondern in Wasserlösung nach anderen, den heutigen Stellen der Salpeterlager trans-

portirt wurde. (*Ac. d. sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886. Tome XIII. p. 127.*)

Die Seeluft ist auf verschiedenen ad hoc unternommenen Reisen von Moreau und Miquel auf ihren Gehalt an Mikroorganismen untersucht worden. Dabei zeigte sich, dass die von einem Seewind nach der Küste getriebene Luft von solchen Bestandtheilen nahezu gänzlich frei ist. Ein Gleiches gilt von dem Landwind, sobald derselbe mindestens 100 km weit in d. h. über die See hinausgetreten ist. Die letztere hat somit die Fähigkeit, die Luft von Krankheitsträgern zu reinigen, und setzt folglich der Verbreitung contagiöser Krankheiten ein unübersteigliches Hinderniss entgegen. Das Meer wird also als das Grab der sonst ins Unendliche sich vermehrenden, in der Luft schwebenden Keime zu betrachten, eine von der See nach dem Lande hinein fortschreitende Luftströmung als eine die Atmosphäre verbessernde zu begrüssen sein. Gleichwohl ist auch nach längerer Reise die Luft in den Schiffsräumen nie bacterienfrei, wohl aber bacterienarm. Sie enthält deren etwa hundertmal weniger, als ein Wohnraum in Paris. Bei hoher See findet übrigens eine Abgabe von Bacterien seitens der aufgewühlten Wassermassen an die Luft statt, wenn auch nur in geringem Maasse. (*Ann. d'hyg. p. Journ. Pharm. Chim. 1886. Tome XIII. p. 124.*)

Den Anilinfarben, soweit es sich um deren Verwendung bei Speisen, Getränken und Kinderspielzeug handelt, erklärt Poincarré entschieden den Krieg. Es will speciell Binitrobenzin, Pikrinsäure, Dimethylanilin, Safranin, Binitrotoluen, Orthotoluidin, Fuchsin, Chrysoïdin, Paratoluidin, Anilinviolett, Anilingrün, Hofmann's Violett gänzlich von einer Verwendung zu den angedeuteten Zwecken ausgeschlossen und ausserdem die Industriellen, in deren Etablissements diese Stoffe erzeugt oder verarbeitet werden, verpflichtet wissen, durch Anschlag in den Arbeitsräumen auf die Gefährlichkeit derselben hinzuweisen und zu sorgfältiger Beobachtung der geeigneten Vorsichtsmaassregeln aufzufordern. *Ann. d'hyg. p. Journ. Pharm. Chim. 1886. Tome XIII. pag. 120.*)

Methylalkohol findet sich nach Maquenne in dem wässerigen Destillat einer Menge, ja, wie es scheint, der meisten frischen Pflanzen. Der Obengenannte wurde auf diese Thatsache hingelenkt durch die Beobachtung, dass sich an den Wandungen des aufsteigenden gläsernen Kühlrohres Streifen verdichteter Flüssigkeit von einer Art bilden, wie man sie bei Destillation von schwach weingeisthaltigen Flüssigkeiten wahrnimmt. Zu den darauf unternommenen Versuchen wurden Destillationsgefässe von 50 lit. Inhalt verwendet und die zuerst übergehenden 10 lit. der Rectification mittelst Rückflusskühler unterworfen. Sämmtliche zu den Experimenten verwendeten, frisch zur Destillation gelangenden Pflanzen lieferten so Methylalkohol, wenn auch verhältnissmässig wenig. Die grösste Ausbeute gab die Brennnessel, nämlich 0,3 Proc. auf das Gewicht der getrocknet gedachten Pflanzen berechnet. Weitere Untersuchungen sollen Aufschluss darüber bringen, ob dieser Methylalkohol gleich den ätherischen Oelen präformirt vorhanden oder ein Spaltungsprodukt einer anderen complicirteren Verbindung ist, welches erst bei der Destillation sich bildet. (*Journ. Pharm. Chim. 1886. Tome XIII. pag. 78.*)

Tomatenconserve scheint eine Säure zu enthalten, welche mit Zinn, sowie mit Blei Salze von ganz besonderer Giftigkeit liefert, wenigstens konnte Doggett in sieben verschiedenen, durch den Genuss der genannten Conserve hervorgerufenen Vergiftungsfällen dreimal das Vorhandensein einer Zinn-, viermal dasjenige einer Bleiverbindung nachweisen. Man wird also von der Benutzung von Metallgefässen zur Aufbewahrung absehen müssen. (*Journ. Pharm. Chim. 1886. Tome XIII. p. 114.*) Dr. *G. V.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.



Carl Wilhelm Scheele.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 9. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Zur Erinnerung an Scheele,

ein Jahrhundert nach seinem Ableben.

Von F. A. Flückiger.

(Mit Scheele's Bildnis).

I. Aufzählung der Arbeiten Scheele's.

In dem von A. J. Ståhl 1831 in Stockholm herausgegebenen Register öfver kongl. vetenskaps-academiens Handlingar, ifrån deras början år 1739 till och med år 1825 (Register der Abhandlungen der k. Academie der Wissenschaften von ihrer Gründung im Jahre 1739 bis und mit dem Jahre 1825) findet man auf Seite 153 bis 155 unter dem Namen Scheele die hiernach übersetzten Titel. Ausserdem hatte dieser auch einige Mittheilungen für die „Chemischen Annalen" an den Herausgeber, Bergrath Lorenz von Crell[1] in Helmstädt unweit Braunschweig, gelangen lassen, welchen nun hier gleichfalls jeweilen die betreffende Stelle in dem Verzeichnisse angewiesen worden ist. Alle Arbeiten Scheele's sind 1793 in Berlin in deutscher Sprache mit grosser Pietät herausgegeben worden von Sigismund Friedrich Hermbstädt,[2] 2 Bände (XXXII und 264; 446 Seiten) unter dem Titel: Carl Wilhelm Scheele, sämmtliche physische und chemische Werke. Auf diese Ausgabe beziehen sich die Nachweise für die nicht in Ståhl's Register enthaltenen Aufsätze.

Um das Verzeichnis vollständig zu machen, wäre noch aus dem Jahre 1769 als erste Leistung Scheele's die Abscheidung der Weinsäure aus dem Weinsteine anzuführen, aber er selbst hat

1) Vergl. über denselben Kopp, Geschichte der Chemie III. (1845) 163.

2) Ebenda II. (1844) 136. — Hermbstädt war selbst ein Chemiker von Verdienst, Schüler des hiernach genannten Wiegleb. — Vergl. Kopp, l. c. II. 136.

darüber nichts veröffentlicht. Dieses geschah durch den mit ihm befreundeten Andreas Johann Retzius, welcher ursprünglich Pharmaceut, seit 1764 Docent der Naturgeschichte in Lund, 1769 einen Grundriss der Pharmacie herausgegeben hatte. In den Abhandlungen der Stockholmer Akademie aus dem III. Quartal 1770, Seite 207[1] theilte Retzius „Versuche mit dem Weinstein und dessen Säure“ mit, worin er zunächst erinnerte, dass Marggraf in Berlin 1764 das Kali im Weinsteine nachgewiesen habe. Retzius stellte aus Tamarindendecoct Weinstein dar, welchen er hierauf mit Hülfe von Kaliumcarbonat wieder in Lösung brachte. Als er ein Tamarindeninfus zusetzte, fiel ein saures Pulver heraus, welches Retzius mit Cremor tartari übereinstimmend fand. Von diesen Versuchen erzählte er „Hrn. Carl Wilhelm Scheele, einem scharfsinnigen und lehrbegierigen Beflissenen der Pharmacie“. Dieser erklärte, er habe nach Marggraf's Vorgange Weinstein mit Kreide zersetzt, dann aber auch „dasjenige, was daraus entstanden war, nämlich die Kreidenerde, die mit Weinsteinsäure gesättigt war, mit Vitriolsäure digeriret, so habe er eine vollkommen reine und flüssige Weinsäure bekommen, die in ihren Eigenschaften von allen andern Säuren unterschieden wäre.“ Retzius freute sich nicht nur, seine Mutmassungen gegründet zu finden, sondern auch darüber, dass er „einen gebahnten Weg entdeckt hatte“ und wiederholte und erweiterte die ihm von Scheele angegebenen Versuche. Diesem gebührt also, auch nach der obigen Schilderung, unzweifelhaft das Verdienst der Entdeckung der Weinsäure. Scheele ging vermutlich von der Vorstellung aus, dass Säuren überhaupt nicht in fester Form auftreten könnten. So kam es, dass Retzius zuerst krystallisirte Weinsäure darstellte, aber gleichzeitig erklärte: „Die Krystallisation dieser Säure stört auf keine Weise den angenommenen Satz, dass reine Säure nicht zu einer festen Gestalt zu bringen ist; denn ob sie (die Säure des Weinsteines) gleich unter die reineren kann gerechnet werden, so zeigen doch Öl und Kohlen, die man bei der Destillation bekommt, dass sie nicht zu

1) Deutsche Übersetzung von A. G. Kästner: Der K. schwedischen Akademie der Wissenschaften Abhandlungen aus der Naturlehre, Haushaltungskunst und Mechanik. XXXII (Leipzig 1774) 210 bis 228. — Retzius empfiehlt, die Weinsteinsäure entweder zu krystallisiren oder „bis zur Trockne zu verdicken“, sonst verderbe sie leicht „vom Schimmel, aber die Abdünstung muss mit aller Sorgfalt angestellt werden“.

den allerreinsten gehört". Die letzteren Bemerkungen beziehen sich auf die Wahrnehmung, dass die Weinsäure, eine so „scharfe" Säure, bei der trockenen Destillation doch neben empyreumatischem Öle nur schwach saures Wasser und ein Überbleibsel ohne eine Spur von Säure liefere.

Die von Scheele veröffentlichten Arbeiten sind demnach die folgenden:

1) 1771 Flusspat und dessen Säure.
2) 1774 Braunstein oder Magnesia (2 Abhandlungen).
3) 1775 Benzoësalz.
4) Arsenik und dessen Säure.
5) 1776 Kiesel, Thon und Alaun.
6) Blasensteine.
7) 1777 Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer.
8) 1778 Bereitung des Mercurius dulcis auf nassem Wege.
9) Bequemere und billigere Darstellung des Pulvis Algarothi.
10) Das Bleierz Molybdaena.
11) Bereitung einer neuen grünen Farbe.
12) 1779 Über die Menge der reinen Luft, welche täglich im Luftkreise vorhanden ist.
13) Zersetzung neutraler Salze durch Kalk und Eisen.
14) Das Bleierz Plumbago.
15) Schwerspaterde (Hermbstädt's Ausgabe II. 179 [1]).
16) 1780 Flusspat.
17) Milch und ihre Säure.
18) Säure des Milchzuckers.
19) Über die Verwandtschaft der Körper.
20) 1781 Tungstein oder Schwerstein.
21) Das brennbare Wesen im rohen Kalke (Hermbstädt II. 277).
22) Herstellung des Bleiweisses (Hermbstädt 444, Scheele's Brief an Gadolin).
23) 1782 Aether.
24) Verfahren um Essig aufzubewahren.
25) Färbender Stoff im Berlinerblau.

1) Die eingeklammerten Seitenzahlen weisen solche Arbeiten Scheele's nach, welche in Ståhl's Verzeichnisse fehlen, d. h. nicht in den Abhandlungen der schwedischen Academie niedergelegt wurden.

26) 1783 Berlinerblau.
27) Besonderer süsser Stoff aus Ölen und Fetten.
28) 1784 Versuch den Citronensaft zu krystallisiren.
29) Bestandtheile der Rhabarbererde und Bereitung der Sauerkleesäure (acetosell syran).
30) Das färbende Mittelsalz der Blutlauge (Hermbstädt II. 427).
31) Luftsäure, Benzoësäure, Höllenstein, (Hermbst. II. 428).
32) Süssigkeit aus Oelen und Fetten, Luftsäure (Hermbstädt II. 429).
33) 1785 Säure der Früchte, besonders der Himbeere.
34) Ferrum phosphoratum und Perlsalz.
35) Vorkommen der Rhabarbererde (Calciumoxalat) in verschiedenen Pflanzen.
36) Darstellung der Magnesia alba.
37) Knallgold, Getreideöl, Calomel (Hermbst. II. 430).
38) Luftsäure (Hermbstädt II. 432).
39) Bleiamalgam (ebenda II. 434).
40) Essignaphtha (II. 436).
41) Kalk, Ammoniak oder flüchtiges Laugensalz (II. 437).
42) Aepfelsäure und Citronensäure (II. 441).
43) Luft, Feuer und Wasser (Hermbst. I. 245).
44) 1786 Sal essentiale gallarum.
45) Salpetersäure (Hermbst. II. 443).
46) Bleioxyd, rauchende Schwefelsäure (ebendort).
47) Luftzünder (II. 423).
48) Eigentümlichkeit der Flusspatsäure (II. 407).

Die von Scheele hinterlassenen Papiere im Besitze der Stockholmer Academie haben, wie schon Crell[1] und Sjöstén versicherten, keine besondere Nachlese ergeben. — Nach der von P. A. Cap verfassten Biographie Scheele's im Journal de Pharmacie et de Chimie, 43 (Paris 1863) p. 353, wäre Scheele der schwedischen Sprache so wenig mächtig gewesen, dass seine Abhandlungen, welche er deutsch niederschrieb, zum Vortrage in der Stockholmer Academie oder zur Veröffentlichung in die schwedische oder lateinische Sprache übertragen werden mussten. Kaum glaublich, da Scheele seit

1) Hermbstädt I, Seite XXVIII. — Dieselben sind, wie Herr Ditzler mir meldet, theils in schwedischer, theils in deutscher Sprache geschriebene Briefe, Excerpte und Notizen.

seinem 15. Jahre in Schweden lebte, also schon ungefähr 14 Jahre, bevor er seine erste Abhandlung ausarbeitete!

II. Würdigung von Scheele's Leistungen.

1) Scheele's erste von ihm veröffentlichte Arbeit, (Juni 1771) bezog sich auf das Fluor, welches ja auch heute noch nicht befriedigend gekannt ist. Er unterwarf den Flusspat, welcher schon von andern Chemikern in manigfacher Richtung behandelt worden war, einer Reihe gut gewählter Versuche, die er jedoch, wie nicht anders zu erwarten, in Glasgefässen ausführte. Im Jahre 1768 hatte Andreas Sigismund Marggraf in Berlin beobachtet, dass sich aus der Flüssigkeit, welche bei der Erhitzung des Flusspates mit Schwefelsäure destillirt, ein fester Körper, „eine Erde“, ausscheide. Ohne hiervon Kenntnis zu haben, stellte Scheele den gleichen Versuch an und erkannte die „flüchtige Erde“ als Kieselerde; er schloss daraus, dass sich dieselbe aus Wasser und der Säure des Flusspates bilde. Diese letztere hielt Scheele für eigentümlich und erkannte richtig, dass sie in dem Minerale an Kalk gebunden sei. Als seine Flusspatsäure 1773 von Boullanger für Salzsäure und 1777 von Monnet für eine Art Schwefelsäure erklärt worden war, widerlegte Scheele 1780 diese Behauptungen. Nachdem inzwischen der Hofapotheker Johann Carl Friedrich Meyer in Stettin gezeigt hatte, dass die „flüchtige Erde“ aus dem Glase der Retorten stamme, vervollständigte Scheele 1786 seine bezüglichen Beobachtungen durch neue Versuche, deren Ergebnisse mit den heutigen Kenntnissen über Fluorwasserstoff und Kieselfluorwasserstoff SiF^6H^2 im Einklange stehen. Bei diesen Untersuchungen bediente sich Scheele zinnerner Retorten.

2) Was bis heute noch unausführbar geblieben ist, die Darstellung des Fluors, hätte auch Scheele nicht gelingen können; einem solchen Gedanken musste notwendig die Bekanntschaft mit dem Chlor vorausgehen und gerade diese verdanken wir Scheele. 1774 theilte er ausführliche Beobachtungen über die Magnesia nigra mit, wie damals auch wohl der Braunstein genannt wurde. Erst Pott hatte 1740 nachgewiesen, dass jenes Mineral nicht, wie man sonst geglaubt hatte, ein Eisenerz sei. Aus dem Verhalten des Braunsteines, dessen verschiedene Sorten er in Arbeit nahm, und mit zahlreichen Reagentien behandelte, zog Scheele den Schluss, dass demselben eine besondere „Erde“ zu Grunde liegen müsse. Seine Ver-

suche wurden von Scheele's Freunden Bergman und Gahn weiter geführt und dem letzteren gelang die Abscheidung des Braunstein-Metalles, welches zuerst als Magnesium oder Manganesium bezeichnet wurde und nun, seit 1808, nach Klaproth's Vorgange, Manganum heisst.

Scheele lehrte nicht nur in Verlaufe dieser Arbeit mehrere der Oxydationsstufen des Mangans, so wie das Manganosulfat kennen, sondern zeigte auch, dass Manganverbindungen in der Asche der Pflanzen sehr gewöhnlich vorkommen. In seiner meisterhaften, an richtigen Beobachtungen reichen Abhandlung hatte er schon hervorvorgehoben, dass Braunstein mit Salpeter geschmolzen eine grüne Masse liefert, welche beim Auslaugen violett, blau und roth wird. Es scheint, dass Scheele selbst hierauf die bereits für andere, durch Farbenwechsel auffallende chemische Verbindungen nicht ungebräuchliche Bezeichnung Chamaeleon minerale anwandte, welche uns nunmehr so geläufig ist. Dass und warum sich aus dem „Chamaeleon“ ein braunes Pulver abscheide, welches in der That nichts anderes als Braunstein sei, entging Scheele's Scharfsinne eben so wenig. So vorbereitet wusste er nun auch zu erklären, warum die Asche von Pflanzen oft grün aussieht, und rothe Lösungen gibt, aus welchen sich Manganhyperoxyd abscheidet.

Nicht genug mit diesen bedeutungsvollen Wahrnehmungen ist auch aus denselben noch die Entdeckung des Chlors hervorgegangen. In § 6 dieser Arbeit hatte Scheele die Auflösung des Braunsteins in kalter Salzsäure geschildert und kam nun in § 23 auf das Verhalten dieser beiden Körper in der Wärme zurück. Vor den Hals der Retorte band er eine luftleere Blase und wurde ganz empfindlich berührt von dem „stechenden, der Lunge höchst beschwerlichen, an warmes Königswasser“ erinnernden Geruche der gelben Luft, die nach dem Versuche der Blase entströmte. So einfach war Scheele's Apparat. Er zählt eine Reihe der auffälligsten Reactionen auf, welche er an der „dephlogistisirten Salzsäure“, d. h. an dem Chlor, wahrnahm, dessen elementare Natur ausser Zweifel zu setzen dem Genius Humphry Davy's (1810) vorbehalten blieb.

Dieser Ansicht gibt übrigens Scheele's Bezeichnung „dephlogistisirte Salzsäure“ auch schon, freilich unbewusst, einen entsprechenden Ausdruck; man darf in der That das „Phlogiston“ mit Wasserstoff übersetzen, wenigstens in diesem Falle und in manchem andern.

Durch Behandlung der Mennige mit Salzsäure erhielt Scheele ferner Bleihyperoxyd, dessen Natur er, so weit dieses damals nur irgend möglich war, richtig erkannte.

3) Dass man durch Erhitzen des Benzoëharzes Benzoësäure, in der Sprache der Zeit „Benzoësalz oder Benzoëblumen“, erhalte, war mindestens seit 1556 bekannt.[1] Scheele, von dieser Sublimation nicht befriedigt, versuchte die Säure erst mit Wasser, allein oder unter Beihülfe von Kreide, dann mit Aetzlauge auszuziehen und gelangte auf diese Weise schliesslich zur Anwendung des hier allein zweckmässigen Calciumhydroxydes. Die bei dieser Arbeit auftretende, heute noch nicht erklärte Gelbfärbung der alkalischen Flüssigkeit vergass Scheele ebenso wenig anzumerken als die Geruchlosigkeit des auf nassem Wege dargestellten „Benzoësalzes“.[2] Sehr richtig betonte er auch, dass ein starker „Geruch von Benzoëblumen“ entstehe, wenn man die gelbe Auflösung mit Salzsäure neutralisire. Scheele krystallisirte sein Präparat aus Wasser um und nennt dasselbe beiläufig auch einmal ausdrücklich Benzoësäure[3], doch ohne diese zutreffende Auffassung weiter zu verfolgen.

4) Nach diesen kurzen, hübschen „Anmerkungen über das Benzoësalz“ wandte sich der Verfasser noch im gleichen Jahre 1775 dem Arsen zu, weil er bei Gelegenheit der Entdeckung des Chlors bemerkt hatte, dass „weisser Arsenik“ im Dampfe desselben zerfliesst.[4] Er erkannte das Product als eine Säure und überzeugte sich alsbald, dass diese ebenso gut vermittelst Königswasser erhalten werden kann. Bei den zahlreichen, umsichtigen Versuchen, welche Scheele mit der Arsensäure ausführte, erhielt er auch ihr braunes Silbersalz und stellte fest, dass dieselbe nicht alles Silber aus der Auflösung von Silbernitrat zu fällen vermag. In dem Schwerspate, welcher dem Braunsteine beigemengt war, hatte Scheele eine eigene Erde (Baryterde) erkannt; er untersuchte nun auch ihr Verhalten zu der Arsensäure. Die Behandlung der letzteren mit Zink führte ihn ferner zur Entdeckung des Arsenwasserstoffgases, einer „entzündbaren Luft, die den Arsenikkönig aufgelöst enthält.“

---

1) Flückiger, Pharmakognosie 114.
2) Hermbstädt II. 94, 96.
3) Ebenda 97.
4) Ebenda 60.

Als eine für jene Zeit und namentlich bei Scheele seltenere Thatsache mag hervorgehoben werden, dass er das specifische Gewicht (= 1,25) der Salzsäure und der Salpetersäure berücksichtigte, welche er zur Darstellung der Arsensäure benutzte. Die Säuren sollen sich „wie 10 zu 8 in ihrer Schwere zum Wasser" verhalten;[1] Gründe für diese bestimmte Vorschrift gibt er nicht an.

5) „Meine Gewohnheit, bei chemischen Angaben keiner zu trauen, bis ich sie durch Versuche geprüft habe", ist ein von Scheele erfolgreich eingehaltener Grundsatz, welchen er an die Spitze der Abhandlung über Kiesel, Thon und Alaun stellt. In dieser widerlegte er Baumé's Behauptung, dass Kiesel sich durch Schwefelsäure auflösen und in Alaun verwandeln lasse; auch wies Scheele nach, dass der Irrtum auf den Tiegel zurückgeführt werden müsse, welcher Thonerde an die Säure abgegeben habe; dieser Umstand war dem sonst sehr verdienten Pariser Professor entgangen.

6) Bei der Untersuchung von Blasensteinen benutzte Scheele unter anderen Reactionen auch die lösende Wirkung des Kalkwassers, indem er wahrnahm, dass dieses neutralisirt werde. Aus der Auflösung fällte er die Harnsäure, deren Eigenschaften er feststellte so gut dieses damals im Bereiche der Möglichkeit lag. Scheele hat nicht nur diese merkwürdige Säure entdeckt, sondern den „Blasenstein", wie er dieselbe fortwährend bezeichnete, ganz allgemein als Bestandtheil des Harnes nachgewiesen.

7) Der umfangreichsten Arbeit Scheele's: „Über Luft und Feuer" liegt die Phlogistontheorie zu Grunde, von welcher sich der Verfasser nicht frei machen konnte, obwohl manche der von ihm angestellten Beobachtungen geeignet gewesen wären, dieselbe zu entkräften. Wenn Scheele z. B. den Schwefelwasserstoff als eine Verbindung des Schwefels mit Phlogiston betrachtet, oder die salpetrige Säure als phlogistisirte Salpetersäure, das Chlor als dephlogistisirte Salzsäure auffasst, so würde er in späteren Jahren, die ihm nicht vergönnt waren, bei weiterer Verfolgung solcher Anschauungen zu einem Gegner der Phlogistontheorie geworden sein. Daran wurde er wohl hauptsächlich auch durch die Gewohnheit verhindert, sich auf qualitative Experimente zu beschränken und nicht, wie es mit so ungeheurem Erfolge sein Zeitgenosse Lavoisier that, den Gewichtsverhältnissen die grösste Aufmerksamkeit zuzuwenden. So viele

1) Hermbstädt II. 102.



richtig beobachtete chemische und physicalische Thatsachen sich auch in der genannten Abhandlung Scheele's finden, so kommt ihr doch eine besondere Bedeutung für den Fortschritt der Wissenschaft nicht zu.[1]

Diese an trefflichen Beobachtungen immerhin sehr reiche Abhandlung bildet im wesentlichen (Seite 43 bis 244) den Inhalt des ersten Bandes der Hermbstädt'schen Ausgabe von Scheele's .Werken und zerfällt in nachstehende 19 Hauptabtheilungen:

a) Allgemeine Eigenschaften der gewöhnlichen atmosphärischen Luft, Seite 49.

b) Die Luft muss aus elastischen Flüssigkeiten von zweierlei Art zusammengesetzt sein, S. 50.

c) Versuche, welche beweisen, dass die gewöhnliche aus zweierlei Arten elastischer Flüssigkeiten bestehende Luft, nachdem sie durch das Phlogiston von einander getrennt, wieder kann zusammengesetzt werden, S. 73.

d) Beweise, dass die Hitze oder Wärme aus dem Phlogiston und der Feuerluft bestehe, S. 93.

e) Die Eigenschaften der Hitze, S. 121.

f) Beweise vom Dasein eines brennbaren Principii im Lichte, S. 131.

g) Das Licht ist ein einfaches Wesen oder Element[2], S. 141.

h) Es verursachet, wenn seine Bewegung nicht unterbrochen wird, weder Hitze noch Wärme, S. 145.

i) Die Bestandtheile des Lichtes, S. 149.

k) Von dem Feuer, S. 153.

l) Das Phlogiston, S. 155.

m) Die feuerfangenden Körper, S. 157.

n) Das Feuer, S. 162.

o) Vom Pyrophoro, S. 180.

---

1) Sie wird wohl mit Recht als verfrüht bezeichnet von Kopp in der „Entwickelung der Chemie in der neueren Zeit". 1871. p. 76.

2) Dieser Satz ist nur als Voraussetzung zu nehmen, denn Scheele gelangt durch die in diesem Capitel angeführten Versuche zu dem Schlusse, dass das Licht eben nicht „als ein einfaches Wesen angesehen werden kann". Unter den Experimenten ist bemerkenswerth das Spectrum, welches Scheele auf ein mit Chlorsilber bestreutes Blatt Papier fallen liess, wobei er (Seite 144) hervorhob, dass die Schwärzung im violetten Theile des Spectrums am stärksten eintrat.

p) Vom Knallgolde, S. 190.
q) Die Luft ist eine dulcificirte elastische Säure, S. 200.
r) Die Hitze ist ein Bestandtheil unterschiedlicher Körper, S. 222.
s) Die brennbare Luft, S. 229.
t) Die stinkende Schwefelluft, S. 237.

Die Abhandlung über Luft und Feuer wurde 1782 in deutscher Übersetzung von Leonhardi (2. Auflage 1782) in Leipzig herausgegeben. In Paris erschien eine solche in französischer Sprache gleichfalls 1781 (2. Auflage 1787) und zwar mit dem Privilegium der Pariser Academie; der Übersetzer war der Baron von Dietrich,[1] „Secrétaire-général des Suisses et Grisons, Membre du Corps de la Noblesse immédiate de la basse Alsace, Correspondant de l'Académie Royale des Sciences". Dietrich übersetzte nur die deutsche Leonhardi'sche Ausgabe. In London hatte Johann Reinhold Forster, Cook's Begleiter auf der zweiten Weltumsegelung, schon 1780 eine englische Übersetzung besorgt.

8) Die beiden Quecksilberchloride beschäftigten in frühern Zeiten die Apotheker sehr viel; es gab eine Menge Vorschriften zur Darstellung des Sublimats sowohl als des Calomels. Das letztere Präparat auf trockenem Wege zu bereiten, war bei den damaligen Einrichtungen allerdings kein angenehmes Geschäft, so dass Scheele sehr lebhaft empfahl, Calomel vermittelst Kochsalz aus einer Auflösung von Quecksilberoxydulnitrat zu fällen. Die Gefahr, dass sich dem Niederschlage Sublimat beimengen könnte, entging ihm nicht, weshalb er einen beträchtlichen Überschuss von Kochsalz vorschrieb, um den Sublimat in Lösung zu behalten. Dass sein Product Calomel sei, bewies Scheele, indem er es mit metallischem

---

1) Philipp Friedrich von Dietrich, geb. 14. November 1748 zu Strassburg, wo sein Vater Banquier war und 1761 in den französischen, bald nachher auch in den deutschen Adelstand erhoben wurde. Philipp Friedrich bildete sich namentlich auf ausgedehnten Reisen zum trefflichen Geologen und Mineralogen aus und wurde auch durch den Besitz der von seinem Vater erworbenen Eisenwerke im Unter-Elsass zu chemischen und metallurgischen Studien angeregt. Im Januar 1790 wurde Ph. Friedrich von Dietrich zum Maire der Stadt Strassburg gewählt, im September 1793 warfen ihn die Revolutionsstürme in die Abbaye in Paris und am 29. December des gleichen Jahres endigte seine Laufbahn unter der Guillotine. Spach's höchst anziehende Biographie: „Fréderic de Dietrich, premier maire de Strasbourg", 1857, 142 Seiten, ist mit dem schönen, ausdrucksvollen Bilde Dietrich's geschmückt.

Quecksiber sublimirte und sich überzeugte, dass er das Metall wieder ohne Verlust erhielt. Also auch einer der nicht zahlreichen Fälle, in welchen Scheele die Wage zu Hülfe nahm, worunter man sich indessen hier, wo es sich um ein halbes Pfund Quecksilber handelte, keine feine analytische Wage vorstellen wird. Scheele versicherte sich auch der Geschmacklosigkeit seines Calomels und befeuchtete ihn mit Kalkwasser und Aetzlauge, wodurch er geschwärzt wurde wie das auf trockenem Wege erhaltene Präparat.

Vorschriften zur Bereitung des Calomels auf nassem Wege hatten übrigens schon andere Chemiker und Pharmaceuten lange zuvor mehr oder weniger ausführlich veröffentlicht, so z. B. 1675 Nicolas Lémery.[1] In Scheele's Augen war es namentlich von Werth, bei seiner Darstellungsweise die schädlichen Sublimatdämpfe auszuschliessen.

9) Dieselben Gesichtspuncte leiteten ihn auch bei der Arbeit über das Algarotti'sche Pulver (Antimonoxychlorid), aus welchem das zur Darstellung des Brechweinsteins erforderliche Antimonoxyd gewonnen wird. Seit den Zeiten von Basilius Valentinus war es immer noch üblich, Schwefelantimon mit Quecksilbersublimat zu erhitzen, um Antimonchlorid zu erhalten. Auch hier zog Scheele die Salzsäure herbei, d. h. der Billigkeit halber nahm er Kochsalz und Schwefelsäure. Das damit zu behandelnde rohe Schwefelantimon (Spiesglanz) entschwefelte er zum Theil durch vorherige Verpuffung desselben mit Salpeter und ersparte auch die Destillation des Chlorids (Spiesglasbutter), indem er den durch jene Behandlung in „Hepar“ umgewandelten Spiesglanz (oder Spiesglas) mit der Schwefelsäure und dem Kochsalze digerirte und das Filtrat sogleich mit Wasser versetzte, das ausgeschiedene Algarotpulver auswusch und trocknete.

10) Durch eine fernere Arbeit klärte Scheele die Natur des Minerales auf, welches unter dem aus dem Altertum stammenden Namen Molybdän höchst mangelhaft bekannt und oft mit Graphit, Bleiglanz oder Schwefelantimon verwechselt worden war. Er erkannte zunächst den Schwefelgehalt des Minerales, welches er weiterhin mit Salpetersäure kochte. Die abgedampfte Flüssigkeit lieferte ihm „Wasserbleierde, terra molybdaenae“, d. h. Molybdänsäure, welche er vor dem Löthrohre zu blauem Oxyd reducirte. Er

1) Kopp, Geschichte der Chemie, IV (1847) 193.

sublimirte auch die Wasserbleierde und bemerkte ihre saure Reaction, daher er sie schliesslich acidum Molybdaeni nannte. Das Molybdän selbst abzuscheiden, gelang allerdings Scheele nicht, sondern erst Hjelm 1782.

11) Die schwedische Academie, von welcher Scheele Anregung und Unterstützung empfing, that keinen übeln Griff, als sie ihn veranlasste, die Vorschrift zur Darstellung der grünen Farbe genauer auszuarbeiten, welche er bei seinen Versuchen über Arsenik (No. 4) erhalten und seither bei der Ölmalerei nützlich gefunden hatte. Dieses nachmals als Schwedisches Grün oder Scheele's Grün bekannte Präparat wird nach Angabe des Entdeckers erhalten, indem man arsenige Säure mit Kaliumcarbonat in Wasser löst und zu einer Kupfervitriollösung giesst. Aber das auf diese Weise entstehende Gemenge von Arsenit und Hydroxyd des Kupfers besitzt bei weitem nicht das unübertreffliche, sattgrüne Feuer des 1814 von Russ und Sattler entdeckten Schweinfurtergrüns und ist nunmehr beinahe überall durch dieses letztere verdrängt, wo nicht die Giftigkeit beide Präparate ausschliesst.

12) Aus Scheele's Abhandlung über Luft und Feuer (No. 7) tritt schon im Anfange die wichtige Behauptung entgegen, dass die Luft ein Gemenge von 2 Gasen sei, welche er als Feuerluft oder reine Luft und verdorbene Luft unterschied und in manigfacher Weise trennte, indem er eine Reihe von Reactionen erfand, bei welchen die Feuerluft (Sauerstoff) verbraucht wird, d. h. verschwindet. Als ein solches Mittel benutzte er ein befeuchtetes Gemenge von gepulvertem Schwefel mit dem doppelten Gewichte rostfreier Eisenfeile, um das Volumverhältnis der beiden Gase der Atmosphäre zu ermitteln. Die betreffenden Versuche geben ein anschauliches Bild von der Ausdauer Scheele's und seiner Geschicklichkeit in der Ausführung von Experimenten mit einfachsten Mitteln. Ein „walzenförmiges Glas“, mit einem Papierstreifen beklebt, welchen er mit 11 gleich weit von einander abstehenden Strichen bezeichnete, versah den Dienst unserer zierlich calibrirten Röhren, deren Theilungen mit dem Fernrohre abgelesen werden. Scheele wurde nicht müde, seine eudiometrischen Versuche während des ganzen Jahres 1778 auszuführen, im Januar jeden Tag, während der übrigen Monate viermal in jeder Woche. So begründete er den höchst wichtigen Schluss, dass der „Dunstkreis“ jederzeit eine grosse Menge „dephlogistisirter oder reiner Luft“ (Sauerstoff), nämlich $^3/_{11}$ (27,27 Pro-

cent — richtig: 20,08) enthalte, was um so merkwürdiger sei, als reine Luft fortwährend zur Unterhaltung des Feuers, zum Wachstum der Pflanzen und zum Atmen verbraucht werde. Scheele widmet eine Zeile religiöser Betrachtung dieser für das Leben der Thiere und Pflanzen bedeutsamen Thatsache.

13) Der Aufsatz über die Zerlegung der Neutralsalze durch Kalk und Eisen geht davon aus, dass zwar die „feuerfesten Laugensalze“ d. h. Kali und Natron, so wie die Schwererde (S. 375), zum Theil auch die Kalkerde sich am begierigsten mit Säuren verbinden, führt jedoch die Beobachtung vor, dass Eisen, welches mit den Lösungen von Kochsalz, Natriumsulfat oder Natriumnitrat befeuchtet war, sich doch zum Theil der Säuren dieser Salze bemächtige, während Blei, Kupfer, Zinn, Silber dieses Verhalten nicht darboten. Ebenso fand Scheele, dass durch Aetzkalk eine Zersetzung des Kochsalzes und des Natriumnitrates zu erreichen ist. Hierbei erwog er umsichtig den Einfluss des Wassers und der atmosphärischen Kohlensäure und gedachte der Thatsache, dass „Gewächslaugensalz“, d. h. die Kaliumsalze, nicht efflorescire wie das mineralische Laugensalz (Natriumcarbonat).

14) Wie unter No. 10 auseinandergesetzt, hatte Scheele die Eigentümlichkeit des Molybdäns (Schwefelmolybdäns) bewiesen; jetzt kam es darauf an, das damit bisweilen verwechselte sogenannte Reissblei, Plumbago, näher kennen zu lernen. Sogar in Cronstedt's Mineralogie hiess dieses noch Molybdaena, allerdings mit dem Zusatze: „textura micacea et granulata“; erst Werner gab 1780 dem Minerale den Namen Graphit.

Unter den Säuren, mit welchen Scheele denselben behandelte, gab einzig die Arsensäure ein Resultat, indem dadurch die Abscheidung des Arsens veranlasst wurde. Einen Schritt weiter führte die Verpuffung des Graphits mit Salpeter, indem als Producte derselben „Luftsäure“, d. h. Kohlensäure, mit solcher verbundenes Laugensalz (Kaliumcarbonat) und „Salpeterluft“ erkannt wurden. Ferner zeigte sich nach dem Glühen des Minerales mit Bleioxyd metallisches, „wiederhergestelltes“, Blei und Schwefelleber wurde gebildet, als Scheele Graphit mit Kaliumsulfat glühte. Dass bei seinen Versuchen auch Schwefel und Eisen aus dem (unreinen) Graphit zum Vorschein kamen, machte ihn nicht irre und eben so gut erklärte er sich, dass Kieselerde und Thonerde von einem beim Verpuffen gebrauchten Tiegel abgegeben wurden, welchen er daher durch einen eisernen ersetzte.

Da die Kohlensäure als Product der Verpuffung des Minerales erkannt war, so lag damals die Vermutung nicht allzu ferne, dieselbe könnte aus dem Salpeter stammen. Diesen möglichen Einwurf entkräftete Scheele durch das Experiment, Salpeter mit Zinn oder mit Schwefelantimon zu verpuffen, wodurch er keine Kohlensäure erhielt. Dagegen war dieses der Fall als er „verkalktes Quecksilber" (Quecksilberoxyd) mit Graphit glühte. Durch diese unanfechtbare Reihe von Thatsachen gelangte Scheele zum Schlusse, dass der Graphit Kohle sei; auch erkannte er den schwarzen, bei der Auflösung des Eisens in verdünnter Schwefelsäure zurückbleibenden Stoff, der schon vor ihm von andern beobachtet worden war, gleichfalls als „Reissblei". Dass Scheele schliesslich den Graphit für „eine Art mineralischen Schwefels oder Kohle" erklärte, darf nicht im Sinne der heutigen Bedeutung des Wortes Schwefel aufgefasst werden, denn an einer andern Stelle, Seite 227. § 3 c. im ersten Bande der Hermbstädt'schen Ausgabe, beweist Scheele, dass das Reissblei keinen Schwefel enthalte, indem er ausdrücklich hervorhebt, der Verpuffungsrückstand, von dem oben die Rede war, gebe „weder etwas leberartiges, noch eine Spur Vitriolsäure", d. h. weder Schwefelkalium, noch Schwefelsäure. Schwefel in jenem ersteren Sinne entspricht nur im allgemeinen der Vorstellung eines brennbaren Stoffes nach der Auffassung der phlogistischen Theorie.

15) Bei der Untersuchung des Braunsteins (Nr. 2) war Scheele auf eine besondere „Erde" gestossen, welche dem Mineral vermutlich in Form von Carbonat beigemengt war. Schon damals hob er unter den bezeichnenden Eigenschaften der neuen Erde namentlich hervor, dass ihre Auflösungen in Salpetersäure oder Salzsäure (Baryumnitrat, Baryumchlorid) durch Vitriolsäure und durch Vitriole (Sulfate), sogar durch Gypslösung, gefällt würden. Er fand auch, dass die Vitriolsäure dem Niederschlage nicht auf nassem Wege, sondern nur durch „Verschwefelung", durch Glühen mit Kohle und Kaliumcarbonat wieder entzogen werden könne. Nach dieser Behandlung löste sich die Erde in Salpetersäure auf; Scheele erklärte die erstere daher für vollkommen verschieden von anderen Erden. In der Abhandlung Nr. 4 über Arsensäure bezeichnet er dieselbe als Schwerspaterde und erwähnt, man erhalte Schwerspat, wenn man ihre Auflösung in Arsensäure mit Vitriolsäure fälle. In der Abhandlung Nr. 15 gab er nun eine Anleitung zur Abscheidung jener Erde aus dem Schwerspate. Wenn auch Scheele's Freunde Gahn und Bergman

sich um die gleiche Zeit ebenfalls erfolgreich mit dem Schwerspate beschäftigten, so bleibt es doch Verdienst des ersteren, die Eigentümlichkeit der Basis des genannten Minerales nachgewiesen zu haben.

16) Diese Abhandlung wendet sich gegen zwei französische Forscher, Boullanger, welcher Scheele's Flusspatsäure für Salzsäure erklärte, und Monnet, welcher in der ersteren Vitriolsäure in besonderer Verbindung mit dem Spate erblickte. Wie schon oben, S. 373, angedeutet, stützte Scheele durch neue Versuche seine Angabe, dass der Flusspat weder Salzsäure, noch Schwefelsäure, sondern eine eigentümliche Säure enthalte, sowie, dass Kalk die Basis des Salpeters sei. Als Reagens auf Calcium benutzte er hier (1780) schon die Zuckersäure (Oxalsäure), welche er bereits 1776 aus Zucker erhalten hatte, ohne über diese bedeutungsvolle Entdeckung etwas zu veröffentlichen.[1]

17) Von der Oxalsäure machte Scheele auch Gebrauch in der vortrefflichen Arbeit über die Milch und ihre Säure, wo er — sofern man von Nr. 3 und 6 absehen will — zum ersten Male recht eigentlich das Gebiet der organischen Chemie betrat. Er setzte der stark eingedampften sauren Molke Kalkwasser zu, um die Phosphorsäure abzuscheiden, filtrirte und beseitigte den Überschuss des Calciums vermittelst Oxalsäure, wobei ihm das Kalkwasser umgekehrt das Mittel an die Hand gab, den Zusatz der Oxalsäure richtig zu bemessen. Die Auflösung der Milchsäure concentrirte Scheele wieder, reinigte sie durch Weingeist von Milchzucker und andern Substanzen und destillirte den Alcohol ab. An dem auf diese Weise erhaltenen Rückstande ermittelte er sehr gewandt eine Anzahl der bemerkenswerthesten Eigenschaften der Milchsäure, stellte aus der geringen Zahl ihrer in ansehnlichen Krystallen auftretenden Salze das Magnesiumlactat und Zinklactat dar und erkannte, dass sich bei der Einwirkung des Eisens und Zinks auf die Säure Wasserstoff entwickelt. Durch diese Versuche war Scheele in den Stand gesetzt, die Eigentümlichkeit der Milchsäure zu behaupten, welche, von spätern Chemikern wieder bezweifelt, erst seit 1832 endgültig feststeht.

18) Dem unermüdlichen Forscher musste es wichtig genug erscheinen, nun den Milchzucker selbst näher ins Auge zu fassen, dessen Eigenart sich ihm namentlich auch in dem Verhalten zur Salpeter-

1) Vgl. unten, in dem Abschnitte III.

säure bestätigte. Durch Behandlung mit der letzteren erhielt er Krystalle von Oxalsäure und ein weisses, krystallinisches Pulver, welches er zuerst für „zuckersauren Kalk“ (Calciumoxalat) hielt, eine Vermutung, die er durch zwei Versuche beseitigte. Er fand, dass durch Oxalsäure kein Niederschlag in einer Auflösung von Milchzucker hervorgerufen werde, und dass das fragliche Pulver sich ohne nennenswerthen Rückstand verbrennen lasse. Scheele ermittelte nun die Eigenschaften der in erwähnter Weise von ihm zuerst dargestellten Schleimsäure oder Milchzuckersäure, wie er sie nannte, in ziemlicher Vollständigkeit. So beobachtete er z. B. bereits die Bildung der Pyroschleimsäure, auch wohl des Pyrrols, und ebensowenig entging seiner Wahrnehmung die Neigung des neutralen Ammoniumsalzes, bei gelindem Trocknen saure Reaction anzunehmen. Im Gegensatze zu der Oxalsäure wird durch die Schleimsäure, wie Scheele weiter hervorhob, in Gypslösung kein Niederschlag hervorgerufen. Auch aus Traganth hat Scheele (Hermbstädt's Ausgabe II. 382) „Milchzuckersäure“ erhalten. — Die Bezeichnung Schleimsäure rührt von Fourcroy her (Acide muqueux, um das Jahr 1800).

19) Dem schon bei anderem Anlasse (oben, unter Nr. 5) ausgesprochenen Grundsatze getreu, Versuche anderer Forscher nachzumachen, um aller Zweifel enthoben zu sein, sah sich Scheele aufgefordert, eine Anzahl Angaben in Wenzel's „Lehre von der Verwandtschaft der Körper“, welche 1779 in Dresden in zweiter Auflage erschienen war, gestützt auf eigene Beobachtungen zu widerlegen oder anders zu deuten. Scheele führt hier z. B. an, dass Magnesiumsalze durch Ammoniak („flüchtiges Laugensalz“) wohl getrübt werden, nicht aber, wenn denselben vorher Ammoniumsulfat („Glauberischer Salmiak“) zugesetzt werde. — Er zeigte, dass Salpetersäure in der Siedehitze mit Quecksilber eine Lösung liefert, welche auf Zusatz von Ammoniak nicht mehr schwarzes, „höchst feines, lebendiges Quecksilber“, sondern einen weissen Niederschlag fallen lässt. — Wenzel hatte (wohl zuerst —?) bemerkt, dass Eisen durch Alkalien bei Gegenwart von Citronensaft oder Weinstein nicht aus seinen Salzauflösungen gefällt wird. Scheele fand diese Thatsache nicht wunderbar, weil ja doch „das aus Citronensaft und fixem Laugensalze bestehende Neutralsalz Eisen auflösen kann“.

Da es Wenzel nicht gelungen war, Bleiessig zur Krystallisation zu bringen, so suchte er den Grund dafür in dem Mangel an fixer Luft

(Kohlensäure). Scheele war der Meinung, dass die Krystallisation nicht eintrete, weil „überflüssiger Bleikalk“ (Oxyd) vorhanden sei und bewies dieses durch zwei Versuche. Einmal beseitigte er das Hindernis sehr einfach durch Zusatz von Essigsäure und zweitens durch Gummilösung; Scheele hatte also richtig gesehen, dass die letztere nur in der Lösung des basischen Bleiacetates einen Niederschlag hervorbringt, aber mit neutralem Acetat klar mischbar ist. An einer andern Stelle zeugt ebenso von Scheele's feiner Beobachtungsgabe die ganz beiläufige Angabe, dass das Bleioxyd oft Kohlensäure festhalte. — Die von Wenzel angeführte Fällung einer ammoniakalischen Silberlösung durch Kaliumcarbonat oder Aetzkali bestreitet Scheele nicht, sofern man nämlich eine sehr grosse Menge der letzteren anwende, er gibt sogar zu, dass Silberlösung getrübt werde, wenn man neutrales essigsaures oder salpetersaures Kalium zusetze. Aber Scheele erläutert, er habe eben noch nie Kaliumcarbonat (Laugensalz) in Händen gehabt, „welches nicht Spuren von der Salzsäure gezeigt hätte“. — Der Salpeter sollte nach Wenzel Kohlensäure („eine grosse Menge fixer Luft“) enthalten, was Scheele durch den Nachweis widerlegt, dass keine solche entstehe, wenn man den Salpeter mit Metallen verpufft.

In dieser durch noch andere zahlreiche Beispiele beleuchteten Kritik hält sich Scheele übrigens rein sachlich an die von ihm beobachteten Thatsachen und die daraus gezogenen Schlüsse.

20) In der Abhandlung über den Tungstein (wörtlich: Schwerstein) beschäftigte sich Scheele mit diesem durch hohes specifisches Gewicht (6,04) auffallenden Minerale, über dessen Natur verschiedene Ansichten aufgetaucht waren; Cronstedt rechnete es zu den „eisenartigen Steinarten“. Scheele zeigte, dass es das Calciumsalz einer besonderen Säure (Wolframsäure) sei. Das dieser letzteren zu Grunde liegende Metall Wolfram, welchem Werner später den Namen Scheel beigelegt wissen wollte, ist 1783 von den spanischen Chemikern Juan Joseph[1] und Fausto d'Elhuyar abgeschieden worden.

1) José d'Elhuyar machte sich seit 1784 in Neu-Granada, wohin er durch die spanische Regierung gesandt worden war, um die dortigen Silberbergwerke verdient. Seine Studien in Paris und Freiberg hatten ihn dazu in hohem Grade befähigt, wie sich namentlich auch Alexander von Humboldt in Bogotá selbst überzeugte. D'Elhuyar starb, wie es scheint, ungefähr 10 Jahre später in Neugranada.

Schumacher, Südamerikanische Studien. Berlin 1884. p. 42. 112. 443.

Scheele verglich die Wolframsäure namentlich auch mit der Molybdänsäure (s. oben, Nr. 10) und hob die gänzliche Verschiedenheit der beiden Verbindungen hervor.

21) In einem sehr freundschaftlichen Briefe an den in Nr. 1 schon genannten verdienten Hofapotheker Meyer in Stettin widerlegte Scheele die von Dr. Weber in Tübingen herausgegebene Schrift: „Neu entdeckte Natur des Kalkes und der ätzenden Körper", welche sich hauptsächlich gegen die von Joseph Black in Edinburg vorgetragene Lehre von dem Verhältnisse des Aetzkalkes zum Calciumcarbonat wendete. Scheele brachte zu Gunsten dieser auch von ihm als richtig anerkannten Ansichten gegen Weber zahlreiche Versuche und Einwendungen zur Sprache, welche zwar noch auf dem Boden der Phlogistontheorie ruhen, aber doch auch wieder gute Beobachtungen enthalten. So machte er auf die unrichtigen Schlussfolgerungen aufmerksam, zu welchen der Gegner in Betreff des Ammoniaks gelangt war, weil er „aus Hörnern und Klauen getriebenen Geist", d. h. unreines Ammoniumcarbonat, statt des reinen, ätzenden, aus Salmiak dargestellten Ammoniaks verwendet hatte. Dass der lebendige Kalk mit der Zeit an der Luft wieder zu „rohem Kalke" wird, erklärt Scheele mit dem Hinweise auf die fixe Luft, „welche unser Dunstkreis beständig mit sich führe"; ebenso (S. 283 u. 284 der Hermbstädt'schen Ausgabe), die „aus der Lunge geblasene Luft."

22) Die gleiche fixe Luft (Kohlensäure) beschäftigte Scheele auch in einem 1781 von ihm an Gadolin[1] in London gerichteten Schreiben, welches erst 1788 durch Göttling in seinem Taschenbuche für Scheidekünstler veröffentlicht, auch von Hermbstädt in seine Ausgabe von Scheele's Werken (II. 444) aufgenommen wurde. In dem Briefe erläutert Scheele, dass das Bleiweiss in der Hitze „Luftsäure" sowie auch Essig liefere, wenn man es mit Schwefelsäure der Destillation unterwerfe, obwohl dasselbe an siedendes Wasser nichts abgebe. Ebenso richtig erkannte Scheele auch, dass sich in klarem Bleiessig, den man offen stehen lässt, ein mit dem Bleiweisse übereinstimmender Absatz bilde, welcher auch entstehe, wenn man Luftsäure durch den Bleiessig strömen lasse. Aus diesen und andern Versuchen ergab sich der Schluss, dass zu der Bildung von Bleiweiss Essig und Kohlensäure zusammenwirken müssen.

1) Johann Gadolin, der nachmalige Professor der Chemie in Åbo, Entdecker der Yttererde im Gadolinit (Silicat des Yttriums, Cers, Lanthans, Berylliums und Eisens), war 1786 bis 1788 zu seiner Ausbildung auf Reisen.

23) Die Versuche und Anmerkungen über den Aether sind reich an Beobachtungen. In Betracht der Thatsache, dass die richtigen Ansichten über den Aether erst im Jahre 1851 festgestellt worden sind, möge es Scheele nicht allzusehr verdacht werden, dass er in dem Aether Schwefelsäure nachwies und diese als wesentlichen Bestandtheil des erstern ansah.[1] Merkwürdig genug widerlegte Scheele (l. c. II. 313) gleichzeitig Guyton de Morveau's Angabe, dass bei der Destillation (Aetherification) des Weingeistes mit Phosphorsäure diese letztere übergehe. Nach der Vorschrift des Grafen Lauragais Essigäther zu bereiten[2], gelang Scheele nicht; zum Glücke, muss man sagen, indem er dafür eine Reihe von Versuchen anstellte, welche ihm den gewünschten Ester in verschiedener Weise lieferten, so z. B. durch Destillation von Schwefelsäure mit Essigsäure und Weingeist. Er hob auch hervor, dass der Essigäther bei weitem nicht so flüchtig sei wie Vitrioläther oder Salpeteräther. Bemerkenswerth ist ferner, dass Scheele (S. 312 l. c.) seinen Essigäther mit Aetzkali zerlegte, wobei er zwar im Destillate den Alcohol nicht bemerkte. Ferner stellte er auch Benzoësäure-Ester dar und zersetzte ihn gleichfalls mit Aeztkali; Weinsäure, „concentrirte“ Citronsäure, Borsäure, Bernsteinsäure gaben ihm keinen Aether.

24) Die Bemerkungen über eine neue Art den Essig aufzubewahren empfehlen, denselben in einem verzinnten Kessel zu kochen und sofort auf Flaschen zu füllen oder auch, mit Essig gefüllte Flaschen im Wasserbade zu erhitzen.

25. 26) Zwei Abhandlungen aus den Jahren 1782 und 1783 betreffen das schon seit dem Anfange des Jahrhunderts bekannte Berlinerblau, dessen Darstellung nach den Angaben Woodward's seit 1724 allgemein bekannt war. 1752 bahnte Macquer den Weg zur Entdeckung des Blutlaugensalzes, welches jedoch erst 1772 durch Sage und 1775 durch Bergman krystallisirt erhalten wurde. So langsam entwickelte sich die Kenntnis des Cyans, wozu Scheele einen sehr wichtigen Beitrag durch die Entdeckung der Blausäure lieferte. Er arbeitete anfangs nicht mit festem Blutlaugensalze, sondern nur mit „Blutlauge“, dem wässerigen Auszuge der mit Blut geglühten Pottasche, und kam nach einigen methodischen Vorversuchen

1) Flückiger, Pharmaceutische Chemie 89.

2) Ebenda 93.

auf den Gedanken, Blutlauge mit Schwefelsäure zu destilliren, also auch hier das eigentlich entscheidende Experiment vorzunehmen. Scheele überzeugte sich bald, dass das Destillat die gesuchte „blau färbende Materie“ sei und machte sich auch mit dem „sonderbaren Geruch und Geschmack in dem übergegangenen Wasser“ vertraut. Letzteres führte der Forscher glücklicherweise doch nicht in der Weise aus, dass ihm aus dem Genusse der Cyanwasserstoffsäure Schaden erwachsen wäre, wie denn überhaupt ihm und allen andern Chemikern die Giftigkeit derselben verborgen blieb; erst 1802 und 1803 erkannten Schaub, Gehlen und Schrader die tödtlichen Wirkungen der Blausäure.[1]

Scheele war nicht zufrieden, diese aus Blutlauge gewonnen zu haben; um die lästige Bereitung der letztern zu vermeiden, wandte er sich dem Berlinerblau zu, welches damals schon im Handel war, kochte dasselbe mit Kalilauge und stellte sich das „aus der färbenden Materie, Eisenkalk und Alkali bestehende Neutralsalz“, d. h. gelbes Blutlaugensalz, dar, um es mit Schwefelsäure der Destillation zu unterwerfen. Aus andern seiner zahlreichen Versuche gingen auch als werthvolle Entdeckungen das Cyanammonium und Cyanquecksilber hervor. An der Lösung des letzteren fiel dem geübten Beobachter mit Recht die Thatsache auf, dass aus derselben, d. h. aus dem Quecksilbercyanid, durch Alkalien kein Quecksilberoxyd niedergeschlagen werden kann. Indem Scheele die Auflösung des Cyanids mit Eisen zersetzte und das Filtrat mit Schwefelsäure destillirte, erhielt er wieder Blausäure, welche er mit Schwefelsäure verunreinigt fand und daher über Kreide rectificirte; auch dieses Mal hob er an dem Destillate den „sonderbaren, nicht unangenehmen Geruch, sowie einen Geschmack, der etwas ans Süsse grenze, und etwas erhitzendes im Munde, zugleich zum Husten reizendes habe“, hervor, also wieder ahnungslos das Gift handhabend; auch fand er, dass die „rectificirte färbende Materie“ (Blausäure) ohne Wirkung auf Lackmuspapier sei, sowie dass durch Verbindung mit derselben das Aetzkali nicht neutralisirt werden könne.

Ein halbes Jahrhundert nach Scheele's Versuchen über Blausäure fand Pelouze, dass diese, mit den Elementen des Wassers vereinigt, ameisensaures Ammoniak darstellt. Nicht ganz ohne Bedenken prüfte der Pariser Chemiker die Wirkung eines Gramms jenes Salzes, wel-

---

1) Flückiger, Pharmakognosie 1883. 728 und 955.

ches er in einem Glase Wasser ohne Schaden genoss,[1] obschon das Formiat bei raschem Erhitzen in Blausäure und Wasser zerfällt: $H . COOHNH^3 = 2OH^2 + HCN$.

27) Nicht minder eilte Scheele seiner Zeit voran durch die „Versuche über eine besondere Zuckermaterie in ausgepressten Ölen und Fettigkeiten", bedurfte es ja doch mehr als eines halben Jahrhunderts weiterer Forschung, bis die Natur des Glycerins von 1856 an durch Berthelot und de Luca, so wie durch Wurtz aufgeklärt wurde. Scheele's Versuche, welche zu der schönen Entdeckung geführt haben, waren höchst einfacher Natur, dürfen aber als Beispiel einer saubern, verständigen Arbeit hervorgehoben werden. Er kochte, wie unendlich viele andere Apotheker seit Jahrhunderten, Olivenöl mit Bleioxyd kunstgerecht zu Pflaster, einer „Art Seife, welche aber vom Wasser nicht aufgelöset wird". Indem er das abgegossene Wasser zur Syrupsconsistenz eindampfte, erhielt er diese merkwürdige „Süssigkeit". Da der Bleizucker auch süss schmeckt, so überzeugte sich Scheele zunächst, dass hier keineswegs das Blei den Geschmack (des Glycerins) bedingt. Ferner ermittelte er, dass die „Süssigkeit" auch aus Mandelöl, Rüböl, Leinöl, Schweineschmalz, Butter entsteht. Eine weitere Frage war die, ob die aus den Pflastern vermittelst Schwefelsäure abgeschiedenen Fette bei erneuter Behandlung mit Bleioxyd wieder „Süssigkeit" liefern würden. Hier allerdings blieb Scheele auf halbem Wege stehen und weitere Aufschlüsse über diese Fragen reiften erst 1811 in Chevreul's meisterhaften Untersuchungen über die Fette. Aber Scheele erkannte doch die Natur der „Süssigkeit" so weit, dass er sie als aus allen Fetten darstellbar erklärte. Im Gegensatze zu Honig und Zucker fand er jene (das Glycerin) unkrystallisirbar, nicht gärungsfähig, wohl aber destillirbar.

28) Der schon Seite 370 genannte Retzius hatte 1776 erkannt, dass die Säure der Citronen von der Essigsäure und von der Weinsäure verschieden sei, dieselbe aber nicht in reinerer Form dargestellt. Dieses geschah jetzt durch Scheele, welcher den Citronensaft bei Siedehitze mit Kreide sättigte, das abgewaschene Calciumcitrat mit Schwefelsäure zersetzte und das eingedampfte Filtrat zur Krystallisation brachte. Scheele hob hervor, dass die Sättigung des Citronensaftes in der Wärme vorgenommen werden müsse, um das Calciumsalz abzuscheiden, so wie dass manche

1) J. B. Dumas, Discours et Éloges académiques I. (Paris 1885) 143.

Citronsäure-Salze, z. B. dasjenige des Magnesiums, nicht oder doch nicht leicht krystallisiren. Scheele übersah auch keineswegs (Hermbstädt's Ausgabe II. 354), dass sich aus der Citronsäurelösung Wasserstoff entwickelt, wenn man Zink oder Eisen darin auflöst, während andere Metalle gar nicht angegriffen werden. Damit hat Scheele eigentlich schon den Weg zu einer allerdings damals noch verfrühten Eintheilung der Metalle beschritten.

29) Der aus Deutschland gebürtige russische Leibarzt und Hofapotheker Johann Georg Model in Petersburg hatte den aus der Rhabarber leicht herauszuwaschenden krystallinischen Absatz 1774 für „Selenit", d. h. für Calciumsulfat erklärt. Scheele wollte auch hier lieber selbst sehen und forschen, als andern glauben und überzeugte sich bald, dass die „Rhabarbererde" keineswegs das chemische Verhalten des Gypses zeige, indem sie beim Glühen mit „fixer Luft" gesättigten Kalk zurücklasse. Da dieselbe sich in Essigsäure nicht auflösen liess, so konnte in der Rhabarbererde auch weder Citronsäure, noch Weinsäure vorhanden sein. Diese Annahme fand ihre Bestätigung auch in dem folgenden Versuche. Scheele kochte die Rhabarbererde mit einer kleinen Menge verdünnter Schwefelsäure, sättigte das Filtrat mit Ammoniak und fand nun, dass dieser „Salmiak" in Kalkwasser einen Niederschlag hervorrief, welchen er für „neu erzeugte Rhabarbererde" erklärte. Ferner übertrug Scheele die Säure der Rhabarbererde durch Kochen mit Weinsteinsalzlauge (Kaciumcarbonat) an Kalium, wodurch er neutrales Kaliumoxalat und Kaliumcarbonat erhielt. Die Auflösung des ersteren gab ihm mit Chlorcalcium wieder Rhabarbererde und zweitens, nach Zusatz von Salpetersäure, Krystalle, welche er mit dem Sauerkleesalze übereinstimmend fand. Somit war der Beweis geleistet, dass die Rhabarbererde mit Sauerkleesäure gesättigte Kalkerde, Calciumoxalat, ist und Scheele kommt das Verdienst zu, die Zusammensetzung dieses besonders in der Pflanzenwelt so sehr verbreiteten Salzes nachgewiesen, so wie auch erkannt zu haben, dass in demselben die gleiche Säure vorhanden ist wie in dem seit Anfang des XVII. Jahrhunderts durch Angelus Sala und die nachfolgenden Chemiker häufig untersuchten Salze des Sauerklees.[1] Dass diese Säure ferner die gleiche ist, wie die von Scheele 1776 aus Zucker erhaltene, ermittelte dieser ferner folgendermassen:

1) Dieses wurde damals in Schweden gewerbsmässig dargestellt.

Zur Abscheidung der Oxalsäure ging er von dem gereinigten Sauerkleesalze aus, welches er mit Bleiacetat zersetzte. Es ist merkwürdig zu sehen, wie Scheele hierbei quantitative Bestimmung zu Hülfe nahm. Er bemerkte sich das Gewicht der zu der vollständigen Ausfällung des Bleioxalates erforderlichen Bleiauflösung und ebenso wog er die zur Zersetzung einer gleichen Menge Bleiacetat nötige Schwefelsäure. Alsdann digerirte er den inzwischen ausgewaschenen Niederschlag von Bleioxalat mit der auf jenem Umwege ermittelten Menge Schwefelsäure und erhielt ein Filtrat, welches ihm sehr bald Krystalle reiner Sauerkleesalzsäure (Oxalsäure) lieferte. Für ihre stark ausgeprägte Säurenatur führt Scheele die Bildung von Kaliumoxalat an, welche eintritt, wenn man gesättigte Auflösungen von Oxalsäure und Salpeter mischt. Aus allen Thatsachen zog er den Schluss, dass die Sauerkleesäure mit der von ihm dargestellten Zuckersäure einerlei sei. „Folglich findet sich", schliesst er mit vollberechtigter Befriedigung, „dass eben die Säure, welche wir durch die Kunst aus dem Zucker mit Salpetersäure erhalten, schon von der Natur in dem Sauerklee bereitet ist". — Es liegt nahe, hierbei an den Triumph zu erinnern, welchen die Chemie feierte, als es Wöhler 1828 gelang, Harnstoff aus Blutlaugensalz darzustellen.

Wenn man überlegt, dass der Apotheker Scheele in seinem abgelegenen schwedischen Landstädtchen vermutlich kein Mikroskop zur Verfügung hatte, so muss man sich wundern, dass er auf den Gedanken kam, die „Rhabarbererde" nun auch noch in andern Drogen aufzusuchen. Denn sicherlich konnte ihm nicht zu Ohren gekommen sein, dass Malpighi 1687 in Bologna und Anton van Leeuwenhoek in Leiden schon 1716 Krystalle in Pflanzenzellen, letzterer in der Sarsaparill und in der Iriswurzel, gesehen hatten,[1] deren Natur ja übrigens unbekannt geblieben war. Gerade Radix Sarsaparillae führt Scheele unter den Drogen an, welche ihm keine Rhabarbererde lieferten und wohl mit Recht, da sein Verfahren wenig geeignet erscheint, so kleine Mengen Calciumoxalat nachzuweisen, wie sie in der Sarsaparillwurzel vorkommen. Er zog nämlich die Wurzeln und Rinden mit Salzsäure aus und neutralisirte das Filtrat mit Ammoniak, wodurch er einen Niederschlag von Calciumoxalat erhielt und (l. c. II. 372) demgemäss 3 Dutzend Drogen als oxalat-

---

1) Flückiger, Pharmakognosie 315. — Flückiger und Tschirch, Grundlagen der Pharmakognosie 117.

führend namhaft machen konnte. Es hat lange gedauert, bis die hierdurch angedeutete sehr weite Verbreitung des Calciumoxalates grössere Beachtung fand, denn von einzelnen frühern Angaben abgesehen, sind eigentlich erst Meyen's Erörterungen (1828—1837) für die Oxalatkrystalle von allgemeinerer Bedeutung.[1]

(Schluss folgt.)

Ueber einige Wasserfiltrirapparate.

Von Dr. Alb. Link, Korps-Stabsapotheker.

In neuerer Zeit habe ich einige der zur Verbesserung des Wassers empfohlenen Wasserfiltrirapparate bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit einer Prüfung unterzogen. Die einschlägigen Versuche und Beobachtungen dürften für manche Kreise nicht ohne Interesse sein, weshalb ich dieselben hier folgen lasse.

Zur Prüfung gelangten 3 solcher Filtrirapparate und zwar

1) ein von der Firma G. Arnold und Schirmer in Berlin fabricirtes Patent-Schnellfilter, System Piefke,
2) ein Bühring'sches Kohlefilter, von der Firma C. Bühring und Cie. in Hamburg und
3) ein von dem Ingenieur Breyer in Wien construirtes Mikromembranfilter.

Die Construction der ersten 2 Filter kann wohl als bekannt vorausgesetzt werden. Ich beschränke mich daher an dieser Stelle auf den Hinweis, dass bei dem Piefke'schen Patent-Schnellfilter als Filtermasse Cellulose dient, welche mit Wasser zu einem zarten Brei vertheilt und in dieser Form auf die Siebböden der Filterkammern gebracht wird und dass das Bühring'sche Kohlefilter als Filtermasse poröse Kohle und Knochenkohle enthält. Weniger bekannt dürfte das Mikromembranfilter sein, dessen Construction ich daher in allgemeinen Zügen wiedergebe. Ausführlichere Mittheilungen hierüber bringt die Brochüre des Erfinders des Filters „Das Mikromembranfilter. Ein neues technisches Hilfsmittel zur Gewinnung von pilzfreiem Wasser etc.“ 3. Auflage. Von Friedrich Breyer, Wien 1885, auf welche ich dieserhalb verweise. Die Filtermasse besteht bei diesem Filter aus Asbest, welcher, nach den in der erwähnten Brochüre enthaltenen Angaben, nach vorgängiger Zerkleinerung bis

---

1) Vergl. weiter Holzner, Über die Krystalle in Pflanzenzellen. Flora 1867. 499.



zur Wollform in nassem Zustande mit krystallinischem kohlensauren Kalk auf einer eigenthümlich construirten Mühle höchst fein zermahlen, hierauf mit Salzsäure entkalkt und nach dem Auswaschen der Salzsäure auf einer Mullunterlage in Papierform niedergeschlagen wird. Die so erhaltenen Filterlamellen sind ihrer äusseren Beschaffenheit nach dickem Filtrirpapier sehr ähnlich; in trockenem Zustande besitzen sie einen ziemlich hohen Grad von Festigkeit, der durch Befeuchten mit Wasser vermindert wird. Diese Filterlamellen, von Breyer „mobile Mikromembranlamellen" genannt, werden auf die beiden Seiten von tafelförmigen Metallrosten, welche an den Seitenflächen mit vernickelten Messinggeweben überzogen sind und ausserdem je 2 von innen nach aussen gehende Abflussröhrchen enthalten, mittelst einer alkoholischen Schellacklösung unter sorgfältiger Abdichtung des Randes befestigt. Das nunmehr fertige „Doppelmembranelement" kann nach Verschluss des einen und Verbindung des anderen Abflussröhrchens mit einem Abflussschlauch direct als Filter kleinster Art, als „Taschenfilter", Verwendung finden, oder aber es werden beliebig viele dieser Membrandoppelelemente unter Verbindung der Auslauferöhrchen zu „Elementbatterien" vereinigt. Bei der Filtration passirt das zu filtrirende Wasser den Apparat von aussen nach innen uud der Abfluss des filtrirten Wassers erfolgt durch die Auslauferöhrchen.

Die mit den 3 Filtrirapparaten angestellten Beobachtungen erstreckten sich

a. auf das Reinigungsvermögen der Filter hinsichtlich der gröberen mechanischen Verunreinigungen des Wassers,
b. auf die Veränderung des Gehalts an Mikroorganismen und
c. auf die Wirkung der Filter in chemischer Beziehung.

I. Versuche mit dem Patent-Schnellfilter von Schirmer und Arnold, System Piefke.

Hiesiges Leitungswasser, welches durch Sandfilter filtrirtes Oderwasser ist und durch diesen Filtrirprocess zwar ziemlich klar erhalten wird, aber immerhin noch kleine Fasern etc. suspendirt enthält, sowie schwach grünlich gefärbt ist, wurde vermittelst des Apparates filtrirt. Das Wasser wurde hierdurch nicht klarer und der schwach grünliche Farbton nicht beseitigt. Nunmehr wurde Oderwasser, welches durch zahlreiche Beimengungen stark getrübt war, der Filtration unterzogen. Das Resultat war eine wesentliche Verminderung der Trübungen,

ohne dass indess das Wasser, selbst nach wiederholter Filtration, eine ähnliche Klarheit wie das hiesige Leitungswasser erreichte. Vor der Filtration enthielt das Wasser pro ccm 54600 und nach der Filtration 54200 auf Koch'scher Nährgelatine zur Entwicklung gelangende Mikroorganismen. — Ein weiterer Versuch mit sehr trübem, flockigem Teichwasser lieferte ein zwar weniger stark, aber immerhin noch deutlich trübes Filtrat, der Gehalt an Mikroorganismen betrug pro ccm Wasser vor der Filtration 23000 und nach der Filtration 25000. — Nach dem wenig günstigen Ausfall dieser Versuche war es nicht sonderlich wahrscheinlich, dass das Filter im Stande sein würde, ein durch fein vertheilten Thon getrübtes Wasser (eine annähernde Nachahmung der in natürlichen Wässern manchmal vorkommenden Thontrübungen) nennenswerth zu reinigen. Ein Versuch bestätigte diese Voraussetzung, das Filtrat blieb stark durch Thon getrübt. Schliesslich gelangten noch Wasserproben zur Untersuchung, welche durch einen im praktischen Gebrauch befindlichen Apparat gleicher Construction filtrirt worden waren. Das nicht filtrirte Wasser (ein Teichwasser) war milchig getrübt und enthielt zahlreiche Algen. In dem filtrirten Wasser war eine Abnahme dieser Trübungen nicht zu bemerken. Die chemische und bakterioscopische Untersuchung beider Wasserproben ergab folgendes Resultat:

		Härtegrade, deutsche	Reducirtes Kaliumpermanganat	Salpetersäure	Salpetrige Säure	Ammoniak	Chlor	Zur Entwicklung gelangte Mikroorganismen pro 1 ccm Wasser.
			in 100000 Theilen					
A.	Nicht filtrirtes Wasser	8,8	3,48	0	0	Spur	3,55	220
	filtrirtes Wasser	8,9	3,58	0	0	Spur	3,55	1170
B.	Nicht filtrirtes Wasser	6,6	4,59	0	0	Spur	2,91	820
	filtrirtes Wasser	6,4	4,61	0	0	Spur	2,91	5150

Vorstehenden Beobachtungen zufolge ist das Piefke'sche Patent-Schnellfilter nicht im Stande, ein durch feinere mechanische Beimengungen getrübtes Wasser von diesen Trübungen zu befreien, in chemischer Beziehung ist der Apparat ohne jede Wirkung und den Gehalt an Mikroorganismen vermag er nicht herabzusetzen. Es scheint vielmehr, wie die Versuche mit dem im praktischen Gebrauch befind-

lichen Apparate ergeben, dass beim Stagniren des Wassers in dem Apparate eine ziemlich erhebliche Vermehrung der Mikroorganismen vor sich geht, welch letztere ja auch, abgesehen von den anderweit vorhandenen Nährstoffen, in der Cellulose ein recht günstiges Nährmaterial vorfinden.

Verkennen lässt sich im Uebrigen nicht, dass das Patent-Schnellfilter gröbere Verunreinigungen des Wassers vollständig zu beseitigen vermag und wird das Filter daher in solchen Fällen, in denen es sich um die Beseitigung voluminöser, flockiger Ausscheidungen, wie Eisenoxydhydrat etc., handelt, mit bestem Erfolge Verwendung finden können.

Die Handhabung des Patent-Schnellfilters ist eine ziemlich einfache und die Reinigung desselben leicht und schnell zu bewirken. Die recht beträchtliche quantitative Ergiebigkeit sowie die Abnahme dieser Ergiebigkeit bei anhaltendem Gebrauch des Filters sind von der Qualität des zu filtrirenden Wassers abhängig.

II. Versuche mit dem Bühring'schen Kohlefilter.

Zu diesen Versuchen wurde ein in einer Privatküche angebrachtes, mit der Wasserleitung verbundenes Filter benutzt. Es konnte daher auch nur die Wirkung des Filters gegenüber dem Leitungswasser beobachtet werden, doch haben die hierbei erhaltenen Versuchsdaten hinreichende Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Apparates ergeben.

Wie schon oben erwähnt, ist das hiesige Leitungswasser in der Regel schwach grünlich gefärbt und nicht ganz frei von suspendirten Fäserchen und wenn es auch im allgemeinen ziemlich klar erscheint, so besitzt das Wasser doch, nachdem es durch das Kohlefilter filtrirt worden ist, unverkennbar einen grösseren Grad von Klarheit, die vorher suspendirten Fäserchen sind verschwunden und ein grünlicher Farbton des Wassers ist selbst in stärkerer Schicht nicht mehr zu bemerken. Die hiesigen Verkäufer der Kohlefilter pflegen die Filtermasse nach 6 Monaten zu erneuern. Wie die nachstehenden Versuchsreihen ergeben, erstreckten sich die Beobachtungen bei Füllung b auf die Zeitdauer von circa 7 Monaten. Trotz dieser, die normale Gebrauchszeit überschreitenden Dauer der Benutzung des Filters und trotzdem das Filter, infolge vollständiger Verschmutzung desselben durch die aus dem Leitungswasser aufgenommenen Verunreinigungen, nach dieser Zeit eine so

geringe quantitative Ergiebigkeit zeigte, dass aus diesem Grunde zur Erneuerung der Filtermasse geschritten werden musste, so konnte doch qualitativ eine Abnahme des unmittelbar nach der Neubeschickung beobachteten vorzüglichen mechanischen Reinigungsvermögens nicht constatirt werden. — Eine weniger günstige Wirkung kommt dem Kohlefilter hinsichtlich der Reinigung des Wassers von den darin enthaltenen Mikroorganismen zu; die einschlägigen Versuche bestätigen vielmehr, dass der Gehalt an diesen Lebewesen durch das Filter eine Vermehrung zu erfahren pflegt und zwar zeigte sich diese Vermehrung ganz besonders stark in den ersten Tagen nach der Neubeschickung des Apparates, während bei allen späteren Beobachtungen wider Erwarten zwischen nicht filtrirtem und filtrirtem Wasser keine grösseren Differenzen zu Tage traten, als dieselben bei Brunnenwässern häufig beobachtet werden können. — Die bezüglichen Versuchsreihen lasse ich zunächst folgen. (Siehe Seite 397).

Dass die Kohlefilter des Reductionsvermögen des Wassers gegen Kaliumpermanganat und damit auch den Gehalt an gelösten organischen Verunreinigungen herabsetzen, ist eine bekannte Thatsache, die in vorstehenden Versuchsreihen ihre Bestätigung findet. Dagegen lassen obige Daten die allgemeine Annahme, dass bei längerem Gebrauch eines Kohlefilters die sich in demselben ansammelnden organischen Materien sowohl eine Vermehrung der gelösten organischen Verunreinigungen als auch eine besonders starke Zunahme des Gehalts an Mikroorganismen in dem Filtrat verursachen müssten, als nicht zutreffend erscheinen, denn trotz der ca. siebenmonatlichen Dauer der 2. Versuchsperiode war bei Abschluss dieser Versuchsreihe der Gehalt des filtrirten Wassers an Mikroorganismen kein aussergewöhnlich hoher, während gleichzeitig noch ein ziemlich erheblicher Minderverbrauch an Kaliumpermanganat gefunden wurde. Auffallend bleiben die beträchtlichen Schwankungen in der Abnahme des Verbrauchs an Kaliumpermanganat. Ob diese Schwankungen ihren Grund ausschliesslich in der langsameren resp. schnelleren Filtration, oder aber auch zum Theil in der Verschiedenartigkeit der gelösten organischen Verunreinigungen finden, muss ich zur Zeit dahingestellt sein lassen. Von untergeordneterer Bedeutung für hygieinische Zwecke ist die durch das Kohlefilter gleichfalls bewirkte schwache Verringerung der Härte des Wassers. Eine anderweite chemische Veränderung des Wassers wurde bei obigen Versuchen nicht beobachtet.

	Datum der Untersuchung	Verbrauch an Kaliumpermanganat auf 100000 Theile berechnet	Verminderung des Verbrauchs an Kaliumpermanganat durch die Filtration in %	Zur Entwickelung auf Nährgelatine gelangten pro ccm Wasser
1.	2.	3.	4.	5.
Füllung a, Anfang October 1884 bewirkt.				
Leitungswasser	8./10. 1884	0,85	—	500
dasselbe filtrirt		0,51	40 %	13650
Leitungswasser	22./10. 1884	0,79	—	150
dasselbe filtrirt		0,56	29,1 %	300
Leitungswasser	5./11. 1884	1,23	—	140
dasselbe filtrirt		0,85	30,9 %	300
Leitungswasser	5./12. 1884	0,90	—	240
dasselbe filtrirt		0,43	52,2 %	910
Füllung b, Anfang April 1885 bewirkt.				
Leitungswasser	21./4. 1885	1,64	—	62
dasselbe filtrirt		0,95	42 %	126
Leitungswasser	18./5. 1885	1,55	—	140
dasselbe filtrirt		0,75	51,6 %	725
Leitungswasser	9./6. 1885	1,71	—	450
dasselbe filtrirt		0,96	43,8 %	530
Leitungswasser	19./9. 1885	1,11	—	240
dasselbe filtrirt		0,79	28,8 %	550
Leitungswasser	10./11. 1885	1,48	—	540
dasselbe filtrirt		0,98	33,7 %	780
Füllung c, am 20. December 1885 bewirkt.				
Leitungswasser	21./12. 1885	1,74	—	420
dasselbe filtrirt		0,90	48,2 %	16500
Leitungswasser	12./2. 1885	1,52	—	20
dasselbe filtrirt		1,32	13,1 %	68
Leitungswasser	5./3. 1886	1,27	—	75
dasselbe filtrirt		0,79	37,8 %	90

Wie bereits oben erwähnt worden ist, konnten Versuche mit anderem, stärker verunreinigten Wasser nicht angestellt werden. Nach den vorstehenden Beobachtungen dürfte es indess kaum zu bezweifeln sein, dass das Kohlefilter auch unter wesentlich ungünstigeren Vorbedingungen in qualitativer Beziehung befriedigend functioniren wird.

Die Handhabung des Kohlefilters ist eine sehr einfache, die quantitative Leistung desselben befriedigend, selbstverständlich indess ebenso wie die Zeitdauer der Brauchbarkeit der Filtermasse von der mehr oder weniger starken Verunreinigung des zu filtrirenden Wassers abhängig. Eine Reinigung der Filtermasse ist nicht ausführbar, sondern ev. eine Neubeschickung erforderlich.

III. Versuche mit dem Mikromembranfilter.

Zu der Construirung dieses Filtrirapparates ist, nach der schon oben erwähnten Breyer'schen Brochüre, der Erfinder desselben durch die Erwägung veranlasst, dass die Hauptursache der vielfach constatirten schädlichen Wirkung mancher Wässer dem Gehalt des Wassers an pathogenen Keimen zuzuschreiben sei und dass demgemäss die Versuche, das Wasser zu verbessern, ihren Schwerpunkt in der Beseitigung der Mikroorganismen finden müssten. Diesen Zweck glaubte Breyer durch Anwendung einer höchst feinfaserigen Filtermasse, deren Filteröffnungen kleiner seien als die Mikroorganismen, erreichen zu können. Vergleichende Beobachtungen lieferten das Ergebniss, dass die feinsten von der Natur dargebotenen und zu Filtrirzwecken verwendbaren Fasern, wie Baumwolle, Badeschwamm etc., infolge der grossen, die Mikroorganismen ohne Schwierigkeit durchlassenden Poren, eine bakteriendichte Filtermasse nicht zu liefern vermöchten. Ein recht glücklicher Griff liess Breyer im Asbest ein Material finden, welches durch geeignete Behandlung in solchem Maasse zerkleinert werden kann, dass die über einander abgelagerten Fäserchen ein höchst zartes Netz bilden, dessen Oeffnungen, wie Breyer auf Grund der von ihm vorgenommenen Messungen der Mikrodimensionen sowohl dieser Filteröffnungen als auch verschiedener pathogener Bakterienarten angiebt, so klein sein sollen, dass die Mikroorganismen dieselben nicht zu passiren vermögen. Den Beweis für die Richtigkeit dieser Angabe sucht der Erfinder des Filters durch indirecte und directe Versuche beizubringen. Zunächst betont er, dass die in natürlichen Wässern ab und zu vorkommenden Thontrübungen, welche in der Regel selbst von grossen Sandfiltern nicht zurückgehalten werden, durch das Mikromembranfilter vollständig beseitigt werden können. Da nun die Thonpartikelchen zum Theil eine geringere Grösse besitzen, als die Mikroorganismen, so folgert Breyer, dass das Mikromembranfilter daher auch alle Mikroorganismen bei der Filtration ausscheiden müsse. Weiter führt

Breyer aus, dass verschiedene Farbstoffe, die weitaus kleinkörniger seien als Thonerde, wie Ultramarinblau, Cochenilleroth und Anilinblau, durch das Filter zurückgehalten werden und schliesslich haben Filtrirversuche mit Milzbrandblut zu dem Resultat geführt, dass Milzbrandsporen und Bacillen im Filtrat nicht nachgewiesen werden konnten, während dagegen bei der Filtration von tuberkulösem Sputum das Filtrat bei Meerschweinchen noch geringgradige Tuberkulose hervorrief. Letztere Wirkung sucht Breyer durch die Annahme zu erklären, dass nicht Tuberkelbacillen, sondern nur Sporen derselben durch das Filter hindurchgegangen seien. Letzterer Versuch lässt es nun wohl mindestens zweifelhaft, ob nicht trotzdem auch Bacillen die Filtermembran passirt haben, was im Uebrigen nach dem Ausfall meiner weiter unten zu besprechenden Versuche nicht unwahrscheinlich ist. —

Zu den Versuchen mit dem Mikromembranfilter wurde ein aus 10 Doppelelementen bestehendes Filter (Type II, Motiv. C) sowie ausserdem ein mir von dem Erfinder des Filters in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestelltes „Taschenfilter“ benutzt. Die Versuche, die mechanische Reinigung des Wassers durch den Filtrirapparat betreffend, ergaben, dass Leitungswasser nach dem Filtriren unter Beseitigung der suspendirten Fäserchen und des schwach grünlichen Farbtons völlig klar geworden war; ferner wurde stark getrübtes und grüngelblich gefärbtes Oderwasser durch die Filtration gleichfalls absolut klar und farblos erhalten und ebenso führte ein weiterer Versuch mit durch Thonzusatz getrübtem Wasser zu dem Resultat, dass die Thonpartikelchen von dem Filter vollständig zurückgehalten wurden, allerdings unter wesentlicher Verminderung der quantitativen Ergiebigkeit.

Gleichzeitig mit vorstehenden Beobachtungen wurden Ermittelungen über die Verminderung der im Wasser vorhandenen Mikroorganismen angestellt. Das zu diesen Untersuchungen benutzte Oderwasser hat, da die Versuche nur die Feststellung der Abnahme der Zahl der Bakterien bezweckten, in der Regel einige Tage im Untersuchungslokale gestanden; der Befund an Mikroorganismen überschreitet daher den normalen Gehalt des Oderwassers ganz erheblich.

In den hier folgenden Versuchsreihen ist der Gehalt an zur Entwickelung gelangten Mikroorganismen pro ccm Wasser angegeben.

		Anzahl der Mikroorganismen vor	und nach der Filtration.
a.	Oderwasser . .	189000	1700
b.	do. . .	235000	8600
c.	do. . .	63000	3900
d.	Leitungswasser .	585	300
e.	Oderwasser . .	58500	900
f.	Leitungswasser .	150	50
g.	Oderwasser . .	13200	1630
h.	Brunnenwasser .	28400	2080
i.	Leitungswasser .	50	4
k.	Brunnenwasser .	130	15
l.	do. .	300	8
m.	do. .	129600	5400

Zu den unter d — m aufgeführten Versuchen wurde das jeweilig vorher sterilisirte Taschenfilter benutzt.

Vorstehende Zahlenreihen geben einen guten Beweis dafür, dass das Mikromembranfilter bezüglich Verminderung der Mikroorganismen so Vorzügliches leistet, wie bisher keiner der bekannteren Filtrirapparate, dagegen wird die absolute Reinigung des Wassers in dieser Beziehung wie solche nach den früheren Ausführungen dem Apparate von dem Erfinder desselben zugeschrieben wird, durch das Filter zur Zeit noch nicht bewirkt. Eine Wirkung des Filters in chemischer Beziehung, wird von dem Erfinder für dasselbe nicht beansprucht. Einschlägige Versuche ergaben, dass zwar bei Anwendung ganz neuer Filterlamellen eine Verminderung der organischen Substanzen resp. des Reductionsvermögens gegen Kaliumpermanganat eintrat, dass aber diese Wirkung nach einiger Zeit nicht mehr zu bemerken war. Eine Veränderung der anderweiten Componenten des Wassers trat bei den Beobachtungen nicht zu Tage.

Nach den bei vorstehenden Versuchen erhaltenen Resultaten erfüllt das Mikromembranfilter den vom Erfinder ins Auge gefassten Zweck, die mechanische Reinigung sowie die Befreiung des Wassers von seinem Gehalt an Mikroorganismen, in sehr beachtenswerther Weise. Wenn die Wirkung des Apparates in letzterer Beziehung zur Zeit noch keine vollkommene ist, so wird dies vielleicht darin zu suchen sein, dass der Erfinder des Filters bei der Berechnung und Feststellung der Grössenverhältnisse der ziemlich erheblichen Eigen-

bewegung zahlreicher Bakterienarten, welche es denselben ermöglichen dürfte, verhältnissmässig kleine Hohlräume zu passiren, nicht hinreichend Rechnung getragen hat. Möglicherweise wird schon eine etwas weitergehende Verdickung der Filterlamellen das gewünschte Ziel erreichen lassen. Da die Herstellung eines die Mikroorganismen mit Sicherheit völlig ausscheidenden Wasserfilters für hygieinische Zwecke zweifelsohne von grosser Bedeutung ist, so steht zu hoffen, dass der mit grossem Scharfsinn construirte Apparat baldigst einer weiteren Vervollkommnung entgegengeführt wird.

Im Gegensatz zu dem Patent-Schnellfilter und dem Kohlefilter ist das Mikromembranfilter ziemlich complicirt zusammengesetzt. Die verhältnissmässig grossen und dabei gegen irgend welche Unregelmässigkeiten des Betriebes recht empfindlichen Filterlamellen bedingen eine sehr sorgfältige Handhabung des Apparates. Bei etwaigem Unbrauchbarwerden der Filterlamellen, infolge starker Verschmutzung oder aber Zerreissen derselben, ist der Belag mit neuen Lamellen ohne besondere Schwierigkeit durchführbar.

Auch bei diesem Apparat ist die quantitative Leistungsfähigkeit, sowie die Abnahme derselben von der Beschaffenheit des zu filtrirenden Wassers nicht unabhängig.

Nicht uninteressant dürften im Anschluss an obige Mittheilungen einige Notizen über das Oderwasser und das aus diesem gewonnene hiesige Leitungswasser erscheinen.

Wie bereits vorstehend mehrfach erwähnt ist, enthält das Wasser der Oder starke Trübungen verschiedenartigen Ursprungs, es besitzt einen grünlichen Farbton, ist schwach ammoniakhaltig und zeigt ein je nach der Jahreszeit und Witterung schwankendes Reductionsvermögen gegen Kaliumpermanganat. In den Wasserwerken der hiesigen Wasserleitung wird das Oderwasser durch grosse Sandfilter filtrirt. Das filtrirte Wasser ist im allgemeinen ziemlich klar, indess in der Regel nicht ganz frei von suspendirten Fäserchen, der grünliche Farbton des Wassers ist wesentlich vermindert, der Ammoniakgehalt verschwindet entweder ganz oder bis auf geringe Spuren und das Reductionsvermögen gegen Kaliumpermanganat wird ermässigt. Ganz besonders beachtenswerth aber ist die Leistung der Sandfilter bezüglich Verminderung des Gehalts an Mikroorganismen, welche Leistung sich in nachstehenden Zahlenreihen ziffermässig ausgedrückt findet.

Zur Entwickelung auf Nährgelatine gelangten pro ccm Wasser

Beobachtungszeit		Oderwasser (bei dem Garnison-Lazareth geschöpft)	Leitungswasser (der Leitung im Garnison-Lazareth entnommen)
8./10.	1884	15000	500
22./10.	1884	10300	150
18./5.	1885	4500	140
8./6.	-	10800	585
9./6.	-	13400	450
19./9.	-	11700	240
10./11.	-	5240	540

Die weiten Entfernungen gestatteten mir leider nicht, das zu diesen Untersuchungen benutzte Oderwasser oberhalb der Stadt in der Nähe der Wasserwerke zu entnehmen. Die etwaigen Differenzen gegenüber dem in der Stadt geschöpften Oderwasser werden indess voraussichtlich nicht sonderlich gross sein und jedenfalls nicht an die in obiger Zusammenstellung hervortretenden Schwankungen im Gehalt des Oderwassers an Mikroorganismen heranreichen. Andererseits würde unmittelbar nach dem Passiren der Sandfilter entnommenes Wsserleitungswasser sicher ein noch günstigeres Resultat liefern, als das aus einer Ausflussstelle in der Stadt erhaltene Wasser, da bekanntlich innerhalb der Reservoire und des Röhrennetzes eine nicht unbeträchtliche Vermehrung der durch die Filtration nicht ganz beseitigten Mikroorganismen stattzufinden pflegt. Jedenfalls lassen die von den kleineren Filtrirapparaten bisher nicht erreichte Wirkungen des Sandfilters bezüglich Verminderung des Gehalts an Mikroorganismen, sowie die recht beträchtliche mechanische und chemische Verbesserung des Wassers das Sandfilter den vorbesprochenen Filtrirapparaten, trotzdem diese manchmal in einzelnen Richtungen mehr zu leisten vermögen, in seiner Gesammtleistung überlegen erscheinen.

Stettin, Anfang März 1886.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Atropinum santonicum. — E. Bombelon versuchte mit Santonsäure eine Atropinverbindung herzustellen und hat guten Erfolg erzielt. Die Santonsäure ist in minimaler Menge ein Antisepticum und lässt keine Pilze aufkommen; sie ist reizlos, so dass eine gesättigte wässrige Lösung ins Auge

getröpfelt, dieses nicht angreift. Das Atropinum santonicum ist von milder Wirkung, dem Homatropin gleich, die mydriatische Wirkung erfolgt in gleicher Höhe wie bei Atropin. sulfur., verschwindet aber in 12 bis 14 Stunden. Ein Tropfen einer Lösung von 0,01 g in 20,0 g Wasser erweitert die Pupille in 10 Minuten und hält die Wirkung bis 24 Stunden an. Krystallisirt konnte das Präparat nicht erhalten werden, sondern nur als weisses lufttrockenes Pulver; die schwachen Lösungen bereitet man kalt, die stärkeren mit Unterstützung von wenig Wärme; abzugeben sind dieselben, der Einwirkung des Lichtes wegen, in gelben Gläsern. Verf. ist der Meinung, dass das Atropinsantonat in der Augenheilkunde das Sulfat bald völlig verdrängen werde. (*Pharm. Zeit.* **31**, *230.*)

Zur Prüfung des Cocaïnum hydrochloricum. — Im Anschluss an das im 1. Aprilheft des Archivs über die Prüfung des Cocaïns Gesagte ist noch zu erwähnen, dass E. Polenske (Pharm. Zeit.) vorschlägt, nur krystallisirtes Cocaïnhydrochlorat zu kaufen, denn der Habitus als krystallisirtes Salz garantire am besten die Reinheit und constanten Wassergehalt von 2 Molekülen. Allerdings werde dieses Präparat etwas theurer zu stehen kommen, da nicht die Gesammtmenge des Alkaloïds der Blätter krystallisirbar ist, sondern je nach Qualität derselben eine Minderausbeute von 5 bis 25 Proc. resultire. — Auch H. Beckurts hat sich neuerdings sehr eingehend mit der Prüfung des Cocaïns beschäftigt und meint, dass die Forderung der Pharmakopöe-Commission des D. A. V.: „vollständige Flüchtigkeit auf dem Platinblech, so wie klare und farblose Löslichkeit in Wasser und in concentrirter Schwefelsäure“ nicht ganz genüge zur Constatirung der Reinheit des Präparats. Verf. verlangt vom Cocainum hydrochloricum, dass es sich klar und farblos in Wasser löst, auf dem Platinblech völlig flüchtig ist und mit concentrirter Schwefelsäure (0,01 g in 0,5 ccm) eine farblose Lösung giebt, dass seine concentrirte wässerige Lösung absolut neutral ist, Kaliumpermanganatlösung (vergl. Archiv **224**, 305) in der Kälte nicht sofort reducirt („eine Lösung von 0,01 g des Salzes in 0,25 ccm Wasser darf sich auf Zusatz von einem Tropfen $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermangatlösung nicht braun färben und muss sich auf Zusatz einiger weiterer Tropfen der Kaliumpermanganatlösung in Folge der Abscheidung eines violettrothen Niederschlages trüben“), so wie beim Erwärmen mit einem Ueberschuss desselben keinen Bittermandelölgeruch giebt. (*Pharm. Centralh.* **27**, *140.*)

Zur Untersuchung und Werthbestimmung narkotischer Extracte von O. Schweissinger. — 1) Extractum Belladonnae. Dem auf Seite 259 des Archivs über Prüfung des Belladonnaextracts Gesagten fügt Verf. noch hinzu, dass ihm zwei B.-Extracte vorgekommen sind, die zweifellos unverfälscht waren und doch einen, wenn auch äusserst geringen, reducirenden Einfluss auf Fehling'sche Lösung zeigten. Die Erklärung für diese eigenthümliche Erscheinung scheint in einer nicht rationellen Bereitungsweise des Extractes, besonders in dem zu langen und zu starken Erhitzen der Extractbrühen, wodurch aus den vorhandenen gummiartigen Körpern kleine Mengen von Glycose entstanden sein können, zu liegen. In diesem Falle empfiehlt sich ein Ausfällen mit Bleiacetat, wie es sich bei Digitalis-Extract nöthig macht.

2) Extractum Digitalis. Die für Belladonnaextract angegebene Untersuchungsmethode ist bei Digitalisextract nicht ohne Weiteres anwendbar, da die wirksamen Stoffe der Digitalis grösstentheils glycosidischer Natur sind und diese die Reaction stören würden. Es müssen deshalb in der Extractlösung die Glycoside zunächst mit Tannin und dann mit Bleiacetat ausgefällt werden, worauf im Filtrat die Reaction angestellt werden kann. Man verfährt so, dass man 0,1 g Extract in 10 g kalten Wassers löst, hierauf etwa 15 Tropfen einer 10proc. frisch bereiteten Tanninlösung hinzugiebt, kurze Zeit absetzen lässt, filtrirt und die klare gelbliche Flüssigkeit mit Bleiacetat in geringem Ueberschuss fällt. In der Regel genügen 20 Tropfen einer

10proc. wässerigen Lösung; man erwärmt, um bessere Abscheidung zu erzielen, stellt darauf bei Seite, filtrirt erst nach dem vollständigen Erkalten und überzeugt sich, dass im Filtrat durch Bleiacetat kein Niederschlag mehr entsteht, denn die Entfernung der Gerbsäure ist für das Gelingen des Versuches unbedingt nothwendig, wogegen ein geringer Bleiüberschuss im Filtrat die Reaction nicht stört. Besser noch ist es, wenn man durch Sodalösung das Blei entfernt und abermals filtrirt, doch darf nicht unerwähnt gelassen werden, dass hierdurch auch Triticin, wenigstens theilweise, mitgefällt wird. Das wasserklare oder schwach gelbliche Filtrat setzt man der Fehling'schen Lösung (5 ccm, welche mit 10 ccm Wasser verdünnt sind) hinzu. Es entsteht sowohl in der Kälte wie beim Erwärmen auf 60° eine weisse Trübung und ein geringer weisser oder grünlicher Niederschlag, wenn im Extracte kein Zucker anwesend war. Nach einiger Zeit nimmt der Niederschlag eine schwach violette Farbe an, welche jedoch durchaus verschieden ist von der des rothen Kupferoxyduls. Die Anwesenheit von Glycose und Triticin giebt sich schon nach 10 Minuten langem Erwärmen im Wasserbade bei 60° durch starke Reduction zu erkennen und Dextrin wird durch kurzes Erhitzen auf 90 bis 100° erkannt. Beimengungen in der Höhe von 5 Proc. Extractum Graminis und Dextrin liessen sich auf diese Weise schon sicher erkennen, da es sich aber bei wirklichen Verfälschungen meist um weit grössere Mengen handelt, so dürfte die Auffindung derselben noch leichter sein. — Auch vom Extractum Digitalis ist dem Verf. eine Probe vorgekommen, an deren Aechtheit nicht zu zweifeln war und die gleichwohl Fehling'sche Lösung in geringem Maasse reducirte, und auch hier dürfte der Grund des abweichenden Verhaltens in einer nicht ganz rationellen Bereitungsweise des Extractes zu suchen sein.

3) Extractum Hyosciami scheint genau wie Belladonnaextract auf Verfälchungen geprüft werden zu können, wenigstens ergaben die bisher untersuchten ächten Extracte ebenfalls keine reducirenden Substanzen.

4) Extractum Strychni. Verf. macht, im Verfolg seiner früheren Arbeiten über die Werthbestimmung der Strychnos-Präparate (Archiv **223**, 579 und 609) und in Uebereinstimmung mit der neuen englischen Pharmakopöe, den Vorschlag, den Gesammt-Alkaloïdgehalt des Extractum Strychni auf 15 Proc. zu normiren und fasst die an ein gutes Extract zu stellenden Anforderungen in Folgendem zusammen: 1) Das Extract soll vollkommen trocken sein; durch genügendes Austrocknen, nöthigenfalls unter Zusatz von Milchzucker, lässt sich dies sehr leicht erreichen. 2) Das Extract soll 15 Proc. Alkaloïde enthalten; dieselben können nach dem (a. o. a. O. beschriebenen) Ausschüttelungsverfahren bestimmt werden. (Die deutschen Extracte schwanken zur Zeit in ihrem Alkaloïdgehalte zwischen 16 und 21, die englischen zwischen 12 und 21 und die amerikanischen zwischen 10 und 21 Proc.) 3) Die Alkaloïde müssen sowohl die Identitätsreaction des Strychnins, als auch die des Brucins geben. — Als Identitätsreaction für die Strychnospräparate kann man sich ferner noch der folgenden bedienen: Man giebt in ein Porzellanschälchen ein Körnchen Extract, darauf einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und erwärmt über freier Flamme; es tritt eine intensiv violette Färbung auf. Die Reaction ist so scharf, dass sie mit dem zehnten Theil eines Tropfens von Tinct. Strychni oder mit 0,00005 Extract noch auftritt. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Färbung, lässt sich jedoch durch Verdampfen wieder erzeugen. Diese schöne Farbenreaction ist übrigens nicht auf ein Strychnosalkaloïd, sondern wahrscheinlich auf das Loganin, ein erst im Jahre 1884 von Dunstan und Short aus der Pulpa der Strychnosfrucht isolirtes Glycosid, zurückzuführen. (*Pharm. Zeit.* **31**, *168*, *187*.)

Hopeïn. — Die Hopeïnfrage (vergl. Archiv **224**, 200 und 306) ist noch immer nicht definitiv entschieden. Die Concentrated Produce Co. behauptet jetzt, dass ihr aus amerikanischem wildem Hopfen dargestelltes Präparat

isomer mit Morphin sein könne, aber keineswegs identisch mit demselben sei. Inzwischen hat Prof. Ladenburg ein von Dr. Williamson in London angeblich selbst dargestelltes Hopeïn untersucht und dasselbe als ein Gemisch von Morphin mit einer leichter löslichen Base, deren Zusammensetzung noch zu ermitteln ist, erkannt. Auch Hager (Pharm. Centralh. 27, 175) hat sich mit dieser Angelegenheit beschäftigt und erklärt, gestützt auf den mikroskopischen Befund der mit Aetzammon, Natriumcarbonat und Platinchlorid in Hopeïn- bez. Morphinlösungen erhaltenen Niederschläge, die beiden Alkaloïde für verschieden von einander; auch unterscheide sich Hopeïn vom Morphin durch sein indifferentes Verhalten gegen Silber- und Goldsalzlösung. Hierbei darf aber, nach der Meinung des Ref., Folgendes nicht übersehen werden: Das Hopeïn, welches H. zur Untersuchung diente, bestand aus krystallinischer und amorpher Masse; dasselbe wurde ihm von W. Wild in London zugesendet und dieser wieder erhielt die Proben von der Concentrated Produce Co.

Flüchtigkeit von Jodoform. — Ueber die Verflüchtigungs-Geschwindigkeit verschiedener Chemikalien hatte Dott Versuche gemacht und u. A. vom Jodoform gesagt, dass dasselbe bei 100° in der Stunde 6,70 Proc. durch Verflüchtigung verliere. Das Unwahrscheinliche dieser Angabe veranlasste G. Vulpius, den Versuch zu wiederholen. Dabei zeigte sich zunächst, dass Jodoform bei Wasserbadtemperatur in viel höherem Grade, als dort angegeben, flüchtig ist; 1 g auf einem Uhrglase flach ausgebreitetes Jodoformpulver verlor in einer Stunde über 25 Proc. seines Gewichts und war nach vier Stunden völlig verschwunden. Ausserdem macht sich die eigenthümliche Erscheinung bemerkbar, dass die unmittelbar auf der Glasfläche liegenden Antheile, welche naturgemäss zuerst Dampfform annehmen, sich theilweise an den weiter nach oben befindlichen Jodoformpartikelchen wieder in fester Gestalt ansetzen, so dass man an Stelle des Jodoformpulvers krystallisirtes Jodoform vor sich zu haben glaubt. Absolute Werthe lassen sich für die Flüchtigkeit solcher Körper in dieser Weise überhaupt nicht wohl aufstellen, denn es wird stets auf die zum Versuche angewendete Gesammtmenge, den Grad der Zertheilung, die Form und das Material der benutzten Unterlage, so wie auf Luftströmung, Grösse und Temperatur des Versuchslokales ankommen. Wie wichtig alle diese Einflüsse sind, geht beispielsweise daraus hervor, dass 10 procentige Jodoformgaze während zweier Stunden in einem kaum auf 50° erwärmten Trockenschranke des Laboratoriums ihren ganzen Jodoformgehalt verloren hatte. Eine derartige Erwärmung ist zugleich das einfachste Mittel zur Gehaltsbestimmung der mit Jodoform imprägnirten Verbandstoffe. (*Pharm. Post* **19**, *137*.)

Lithium bicarbonicum. — Es ist bekannt, dass sich die in Wasser nahezu unlöslichen Carbonate der Erdalkalien in kohlensäurehaltigem Wasser reichlich lösen und dass sich in diesem Verhalten das den Alkalien zugezählte Lithium den Erdalkalien eng anschliesst. Zwar ist das Lithiumcarbonat in Wasser löslich — 1 Theil löst sich bei 15° in circa 75 Theilen Wasser — aber seine Löslichkeit wird durch Zufuhr von Kohlensäure beträchtlich vermehrt. A. Goldammer hat dieses Verhalten des Lithiumcarbonats eingehender studirt, insbesondere nach der Richtung hin, ob es, was für die Mineralwasser-Fabrikation von Vortheil wäre, möglich sei, eine Lösung des doppeltkohlensauren Lithiums unverändert zu conserviren, und gefunden, dass dies nur dann gelingt, wenn man analog der Lösung des doppeltkohlensauren Magnesiums die Lösung unter Druck hält. Er beobachtete aber auch, dass aus einer Lösung des Lithiumbicarbonats stets nur einfaches Carbonat auskrystallisirte, und als er nach vergeblichen Versuchen, Lithiumbicarbonat im trockenen Zustande zu gewinnen, Lithiumbicarbonicum, aus zuverlässigster Quelle bezogen, untersuchte, überzeugte er sich, dass dieses ebenfalls kein Bicarbonat, sondern nur krystallisirtes Monocarbonat war. Es giebt so wenig ein Lithiumbicarbonat bezw.

Sesquicarbonat im trocknen Zustande, als ein Magnesium-, Calcium- etc. Bicarbonat. (*Pharm. Centralh.* **27,** *131.*)

Ueber die Prüfung der Natronsalze auf einen Kaligehalt mittelst der Flammenreaction. — Bei einigen der officinellen Natronsalze stellt die Pharmakopöe die Forderung, dass die bei der Flammenreaction entstehende gelbe Flamme, durch blaues Glas beobachtet, nicht dauernd roth erscheinen darf. G. Roll prüfte eine Reihe von Natronsalzen in dieser Richtung und fand, dass dieselben, mit Ausnahme von Natrium phosphor., die Flammenreaction nicht aushielten, sondern bis zu ihrer vollständigen Verdampfung die violette Färbung erkennen liessen. Dies veranlasste ihn, den Kaligehalt der verwendeten Natronsalze quantitativ festzustellen; er fand im NaBr 0,85 Proc. KBr, im NaJ 0,68 Proc. KJ, im $NaHCO^3$ 0,38 Proc. $KHCO^3$, im $NaNO^3$ 0,43 Proc. KNO^3. Da dieser äusserst geringe Gehalt an Kalisalzen wohl kaum zu beanstanden sein dürfte, so erscheint die Forderung der Pharmakopöe bezüglich der Flammenreaction zu scharf.

O. Schweissinger wiederholte die Versuche, kam aber zu dem Resultate, dass die Forderung der Pharmakopöe, ein Natronsalz solle nicht dauernd roth gefärbt werden, nicht zu hoch ist, wenn man dies „dauernd“ so auffasst, dass nach dem Schmelzen des Salzes die rothe Flamme verschwinden muss. (Das Wort „dauernd“ gebraucht die Pharmakopöe überhaupt nur bei NaBr und NaJ, bei den übrigen hier in Frage kommenden Salzen sagt sie „darf nur vorübergehend roth erscheinen.“ D. Ref.). Seinen Beobachtungen nach tritt die rothe Flamme nach dem Schmelzen nicht wieder auf, wenn der Kaligehalt 0,2 bis 0,5 Proc. beträgt und eine dauernde Färbung konnte nur bemerkt werden, wenn der Kaligehalt über 1 Proc. stieg. Aber selbst hier verschwindet die carmoisinrothe Farbe vor der vollständigen Verflüchtigung der Probe, wie dies auch dem Verhalten der Kalisalze gegenüber dem der Natronsalze entspricht. (*Pharm. Centralh.* **27,** *103 u. 128.*)

Oleum Juniperi baccarum. — Nach Flückiger sollen deutsche Wachholderbeeren 0,7 Proc. und ungarische Beeren bis 1,2 Proc. ätherisches Oel geben. Wenn demnach 100 kg Beeren im Einkauf angenommen nur 20 Mark kosten, so kommt das ätherische Oel dem Darsteller (Arbeit und Nebenprodukt nicht gerechnet) bei 0,7 Proc. Ausbeute auf 29 M., bei 1,2 Proc. Ausbeute auf 16,6 M. zu stehen; diese Zahlen stimmen mit den Angaben mancher Preislisten freilich schlecht überein. H. Unger hat im letzten Herbste grössere Mengen Oel aus besten unterfränkischen Beeren dargestellt und bei sorgfältigster Arbeit aus jeweils frisch gesammelten (es ist leider nicht angegeben, in welchem Stadium der Reife die Beeren gesammelt und ob dieselben grün oder lufttrocken zur Verwendung gekommen sind. D. Ref.) Beeren erhalten: Anfang October 0,543 Proc. Oel von 0,873 spec. Gew. bei 13°, Ende October 0,47 Proc. Oel von 0,862 spec. Gew. bei 15°, November 0,489 Proc. Oel von 0,858 spec. Gew. bei 17°. An dem erhaltenen Oel hat Verf. alle vorgeschlagenen Reactionen auf Reinheit geprüft und gefunden, dass dieselben den vorkommenden Substitutionen gegenüber sämmtlich werthlos sind; dagegen ist zu hoffen, dass sich aus den bekannten Arbeiten Wallach's über die Terpene auch für das Wachholderbeerenöl genauere Prüfungen ableiten lassen werden. (*Pharm. Zeit.* **31,** *179.*)

Kaskine, in amerikanischen und englischen Zeitungen, auch in einzelnen grösseren deutschen politischen Blättern mit lauter Reclame annoncirt als vollständiger Ersatz des Chinins, ist nach F. Hoffmann nichts weiter als granulirter Zucker, wie die homöopathischen Streukügelchen kleinster Sorte. 20 g Kaskine werden für 1 Dollar verkauft. (*Amerik. Pharm. Rundsch.* **4,** *53.*)

Eine neue indirecte Fluorbestimmung. — Wenn man, wie es häufig der Fall ist, in den betreffenden Mineralien das Fluormetall oder, namentlich in dem im Handel vorkommenden Flussspathpulver, nur das Fluorcalcium

allein quantitativ zu bestimmen hat, so erweisen sich die vorhandenen Methoden entweder zu complicirt, da sie für eine vollständige Analyse berechnet sind, oder sie liefern unbrauchbare, wenig übereinstimmende Resultate. S. Bein schlägt einen kürzeren Weg vor, in Mineralien das Fluor rasch und genau zu bestimmen, von der Thatsache ausgehend, dass beim Behandeln eines Fluormetalls (z. B. des $CaFl^2$) mit Schwefelsäure in Gegenwart von Kieselerde sich Siliciumtetrafluorid entwickelt, während das sich bildende Wasser von der überschüssigen concentrirten Säure aufgenommen wird.

$$2CaFl^2 + SiO^2 + 2H^2SO^4 = SiFl^4 + 2CaSO^4 = 2H^2O.$$

Leitet man nun dieses sich bildende Kieselfluor behufs quantitativer Bestimmung in Wasser, so erhält man neben Kieselfluorwasserstoffsäure Kieselsäurehydrat.

$$3SiFl^4 + 4H^2O = 2SiH^2Fl^6 + Si(OH)^4.$$

Durch Filtriren trennt man das gallertartige Kieselsäurehydrat von der sauren Flüssigkeit und berechnet nun aus der erhaltenen Menge Kieselsäure das Fluor, eventuell seine Verbindung. $3SiFl^4$ entsprechen SiO^2 (oder auch $6CaFl^2$ entsprechen SiO^2), daher $6Fl^2 : SiO^2 = 12 \times 19,1 : 59,92$. Gesammt $Fl = SiO^2 \times 5,494$. Man hat also nur die erhaltene Kieselsäuremenge mit 5,494 zu multipliciren, um die gesammte Menge an vorhandenem Fluor zu erfahren, oder mit 7,8, um zur Menge des Fluorcalciums zu gelangen.

Die Ausführung selbst geschieht folgendermaassen: In einen etwa 250 ccm fassenden Kochkolben wird ein fein gepulvertes und gebeuteltes Gemisch der fluorhaltigen Substanz mit der 12—16fachen Menge Quarzpulver gebracht. Die zur Verwendung kommende Probe soll, je nach dem grösseren oder geringeren Fluorgehalte derselben, 1—3 g betragen. Nachdem der Kolben luftdicht geschlossen wurde, werden mittelst eines passend angebrachten Scheidetrichters circa 50 ccm concentrirte Schwefelsäure hineingegeben, dann wird das Ganze drei Stunden hindurch auf einer Temperatur von 160 bis 170° (am besten im Oelbade) erhalten. Das sich entwickelnde $SiFl^4$ leitet man durch einen Luftstrom in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, um hier die sich abscheidende hydratische Kieselerde zu sammeln; dieselbe wird abfiltrirt, abgesogen, noch feucht sammt dem Filter im Platintiegel verbrannt und gewogen. Die gefundene Kieselsäure mit 5,494 multiplicirt, giebt die gesuchte Menge Fluor der Probe. (*Repert. anal. Chem.* **6**, *169.*) *G. H.*

Physiologische Chemie.

Ueber einige die Phosphate des Harnes betreffende Verhältnisse von Prof. Dr. Adolf Ott. — Bekanntlich wird, nach J. Vogel, die Stärke der sauren Reaction des Harnes durch diejenige Menge Oxalsäure ausgedrückt, welche das zur Neutralisation des Harnes nöthige Quantum Alkali sättigen würde. Da man nun aber dahin übereingekommen ist, dem sauren Phosphat die saure Reaction des Harnes zuzuschreiben, so erscheint es entsprechender und klarer, wenn man den Grad der sauren Reaction des Urins in der Menge des vorhandenen sauren Phosphats ausdrückt. Da nun aber eine genaue Neutralisation phosphathaltiger Flüssigkeiten deshalb nicht durch einfache Neutralisation möglich ist, weil die Flüssigkeit schon alkalisch reagirt, bevor die saure Reaction vollständig verschwindet, so empfiehlt es sich zur Erzielung scharfer Resultate, die Phosphorsäure vor der Neutralisation aus dem Harn zu entfernen. Man verfährt hierbei am besten nach der von Huppert beschriebenen Methode, indem man den Harn mit Natronlauge von bekanntem Gehalt übersättigt, dann den als basisches Phosphat nun noch in Lösung befindlichen Rest Phosphorsäure mit Chlorbaryum ausfällt und das Filtrat mit Salzsäure von bekanntem Gehalt zurücktitrirt. Auf diese Weise erfährt man die Menge, welche erforderlich war, das vorhandene saure und neutrale Phosphat in basisches überzuführen. Ist ausserdem die Gesammtmenge der Phosphorsäure bekannt, so lässt sich aus den gegebenen Zahlen nicht bloss die Menge der

im sauren Phosphat, sondern auch diejenige der im neutralen Phosphat enthaltenen Phosphorsäure berechnen. Verf. hat nun durch eine grosse Reihe von Versuchen das Verhältniss des sauren zum neutralen Phosphat festgestellt und sehr beachtenswerthe Aufschlüsse über die Löslichkeit des Calciumphosphats im Harn gegeben. Verf. resumirt schliesslich die Resultate seiner interessanten Untersuchungen dahin, dass alle Erscheinungen, welche der Harn beim Kochen darbietet, sich in einfacher Weise erklären lassen. Wenn verschiedene Salze neben einander in Lösung gebracht werden, so zersetzen sie sich gegenseitig soweit, bis die neu entstandenen Salze und die Reste der alten sich das Gleichgewicht halten. Eine solche Salzmischung ist der Harn. Beim Erhitzen desselben zerlegen sich die Phosphate und zwar die sauren in neutrale und Phosphorsäure, die neutralen in basische und saure. Das alte Gleichgewicht zwischen den Salzen ist gestört und es stellt sich ein neues her. Das neu entstandene basische Phosphat setzt sich mit den übrigen Salzen um, es entsteht dabei auch basisches Calciumphosphat, welches, da es von möglichen basischen Phosphaten das schwerlöslichste ist, sich ausscheidet und den beim Kochen mancher Harne entstehenden Niederschlag bildet. Die frei werdende Phosphorsäure, sowie das saure Phosphat setzt sich nun weiter mit den vorhandenen Neutralsalzen um; es werden andere Säuren frei, welche neutrales und basisches Calciumphosphat in Lösung erhalten. Wenn die verschiedenen Neutralsalze in dieser Hinsicht nicht gleichwerthig sind, so liegt dies daran, dass nicht alle Neutralsalze durch die Phosphorsäure oder das saure Phosphat in gleichem Grade zersetzt werden. Alle diese Vorgänge fallen unter die Kategorie der Massenwirkung und ist als eine solche auch die Thatsache aufzufassen, dass Chlorcalcium mit einem Ueberschuss von neutralem Alkaliphosphat einen stärkeren Niederschlag giebt als mit der äquivalenten Menge. (*Z. f. physiol. Chem.* X. *S. 1—10.*)

Ueber die Grösse des Hämoglobinmolecüls von Dr. O. Zinoffsky. — Verf. hatte sich die Aufgabe gestellt, zunächst ein Hämoglobinpräparat darzustellen, das allgemein als rein anerkannt werden musste und dann, nach sorgfältiger Prüfung der zu Gebot stehenden analytischen Methoden, dieses Präparat zu analysiren. Er erhielt bei seinen Darstellungsversuchen das reinste Präparat, indem er die aus 9 Liter Pferdeblut nach dem Defibriniren durch Abstehen und Dekantiren gewonnenen und vom Serum möglichst befreiten Blutkörperchen, welche einen Brei bildeten, in 3 Vol. Wasser brachte, bis auf 35° C. erwärmte, und nach dem Abkühlen mit 30 ccm Aether versetzte; hierauf wurde der klaren Lösung $^1/_4$ Vol. Alkohol zugesetzt. Die erhaltenen Krystalle wurden durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt. Die Untersuchung dieses Präparats ergab die Formel des Hämoglobins: $C^{712}H^{1130}N^{214}S^2FeO^{245}$. (*Z. f. physiol. Chem.* X. *S. 16—34.*)

Ueber Mucin aus der Sehne des Rindes hat Prof. W. F. Loebisch in der Z. f. physiol. Chem. X. S. 40—79, eine ebenso umfangreiche, wie interessante Arbeit veröffentlicht, auf welche wir die Interessenten hiermit verweisen.

Ueber einen neuen stickstoffhaltigen Pflanzenbestandtheil. Von E. Schulze und E. Bosshard. — Die Verf. haben mit Hülfe von salpetersaurem Quecksilberoxyd aus jungen Pflanzen von Vicia sativa und Trifolium pratense einen neuen stickstoffreichen Körper gewonnen, welchem sie den Namen Vernin beilegen. Die Darstellung geschah in folgender Art: die getrockneten und zerriebenen jungen Pflanzen wurden mit heissem Wasser ausgezogen und die gewonnenen Auszüge mit Bleiessig in geringem Ueberschuss und schliesslich, nach Entfernung des Bleiniederschlages, mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt. (Diese Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd wird durch Lösen des krystallinischen Salzes in Wasser und Abfiltriren von dem ungelöst bleibenden basischen Salze erhalten.) Der hierdurch erzeugte Niederschlag wurde, nach dem Auswaschen

mit kaltem Wasser und Anrühren mit Wasser, durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die nach Beseitigung des Schwefelquecksilberniederschlages durch Filtration erlangte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak versetzt und im Wasserbade auf ein geringes Volumen, unter Zusatz von weiteren wenigen Tropfen Ammoniak, zur Erhaltung der neutralen Reaction, eingedampft. Nach dem Erkalten schied sich eine amorphe Substanz von gallertähnlicher Beschaffenheit, gemengt mit kleinen Asparaginkrystallen, aus der Flüssigkeit ab. Die amorphe Substanz zertheilte sich beim Durchrühren in Flocken, liess sich ohne Schwierigkeit durch Filtration von der Mutterlauge trennen und mit kaltem Wasser oder verdünntem Weingeist abwaschen, worauf sie nach dem Abpressen im Filter eine grauweisse, leicht trocknende Masse bildete. Durch Anrühren mit verdünntem Weingeist und Abschlemmen liess sie sich leicht von den Asparaginkrystallen trennen und ergab, in heissem Wasser gelöst und der Ruhe überlassen, eine Menge feiner Krystalle. Durch wiederholte Umkrystallisation wurde das Vernin nun in weissen, glänzenden, feinen Krystallen rein gewonnen, dessen Formel $C^{16}H^{20}N^{8}O^{8} + 3H^{2}O$ ist. Es verliert bei 100° 3 Mol. Krystallwasser.

Beim Erhitzen des Vernins mit Salzsäure entsteht ein Spaltungsproduct, welches seiner Reaction nach von den Verf. für Guanin erklärt wird. (*Z. f. physiol. Ch. X. S. 80—89.*)

Ueber den Nachweis kleiner Zuckermengen im Urin. Von Dr. Ottomar Rosenbach in Breslau. — Verf. empfiehlt, den fraglichen Harn, nachdem man sich vorher mittelst Fehling'scher Lösung von seiner Kupfer reducirenden Wirkung überzeugt hat, unter Zusatz einiger Tropfen Weinsäure-Lösung, welche auch die Ausfällung der Phosphate verhindert, zu kochen und denselben nach dem Auskühlen in zwei Reagensgläser zu vertheilen, deren eines mit einem Stückchen Presshefe versehen an einem warmen Orte aufbewahrt wird. Nach einigen Stunden werden aus beiden Reagensgläsern gleiche Quantitäten entnommen und jede mit der nämlichen Quantität Fehling'scher Lösung geprüft. Die eine Probe wird, wie bei dem Vorversuch, eine Kupferreaction zeigen, die andere aber keine oder nur eine geringe, je nach dem Grade der Zersetzung des Zuckers, und wird die einfache Vergleichung beider Gläser leicht die Differenz erkennen lassen. Mit diesem Verfahren gelingt es, ganz geringe Mengen Zucker sicher nachzuweisen, wie der Verfasser durch vielfache Versuche erwiesen hat. Auch dem Ungeübten soll es auf diese Weise gelingen, sich schnell darüber zu vergewissern, ob eine geringere Reduction der Fehling'schen Lösung, die ein Harn verursacht, von Zucker herrührt oder nicht. Die Anwesenheit von Eiweiss soll das Gelingen des Versuches in keiner Weise stören. (*Durch D. Med. Z. VII. S. 67.*)

Ueber das Vorkommen von Schwefel in den Faeces. Von Prof. E. Salkowsky. — Hefter hat sich unter Prof. Nasse's Leitung mit der Abstammung der unterschwefligen Säure des Harns beschäftigt und ist durch seine Untersuchungen zu dem Schluss gelangt, dass die Quelle derselben der im Darmkanal durch Fäulniss aus den Eiweisskörpern entstehende Schwefelwasserstoff sei. Dieser wandle sich bei Berührung mit Alkali oder Alkalicarbonat in Schwefelalkali um, welches resorbirt und im Blute zu unterschwefligsaurem Salz oxydirt werde; auch finde wahrscheinlich noch eine weitere Oxydation zu schwefligsaurem Salz statt und nur ein kleiner Theil, welcher ihr entgeht, werde im Harn ausgeschieden. — Im nächsten Zusammenhange mit dieser Frage steht die früher vom Verf. und Dr. Auerbach gemachte Beobachtung. Letzterer stellte Versuche über die Oxydation des Phenols im Thierkörper an Hunden an, bei denen auch das in der Faeces etwa enthaltene Phenol bestimmt wurde und zwar durch Destillation der mit Wasser und Salzsäure verriebenen Faeces. Bei dieser Destillation ging stets freier Schwefel in das Destillat über. Der Harn des betreffenden Hundes enthielt gleichzeitig viel unterschweflige Säure. Bei weiteren Versuchen des Verfassers fand er, dass die Faeces von Hunden, welche gemischte Kost

erhielten, bei der Destillation mit verdünnter Salzsäure stets, aber in wechselnden Mengen, Schwefel lieferten. Wo stammte nun dieser Schwefel her? — Wurden die Faeces nur mit Wasser verrieben oder auch nach Zusatz von etwas Essigsäure destillirt, so war kein Schwefel nachzuweisen, wurde aber demselben Kolbeninhalt Salzsäure zugefügt, trat sofort Schwefel auf. Die Faeces mussten demnach offenbar unterschwefligsaures Salz enthalten, welches beim Kochen mit der Mineralsäure sich in Schwefel und schweflige Säure spaltete. Wenn nun ein klarer Nachweis der schwefligen Säure im Destillat nicht gelingt, so liegt das daran, dass in dem stark schwefelwasserstoffhaltigen Destillat sich die schweflige Säure mit letzterem zum grössten Theil in Schwefel und Wasser zersetzt und nur Spuren derselben nachweisbar sind. Der Schwefel, den die Hundefaeces beim Erhitzen mit Mineralsäure geben, stammt also wahrscheinlich aus unterschwefliger Säure und aus der Einwirkung der abgespaltenen schwefligen Säure auf den Schwefelwasserstoff her. Es würde diesem Befunde nach aber die Bildung der unterschwefligen Säure in den Darmkanal und nicht, wie Heffter meint, in's Blut zu verlegen sein.

Zur Hüfner'schen Methode der Harnstoffbestimmung. Von Prof. E. Salkowsky. — Die Knop-Hüfner'sche Methode zur Bestimmung des Stickstoffs resp. Harnstoffs im Harne führt, besonders bei Anwendung des ursprünglich Hüfner'schen Apparates, zu mancherlei Uebelständen, welche auch durch die vielfachen Modifikationen jenes Apparates zu keinem voll befriedigenden Resultate geführt haben, denn die Zersetzung ist, nach dem Eingeständnisse Hüfner's selbst, eine nicht ganz vollständige und man muss bekanntlich zur Berechnung einen empirischen Factor anwenden. F. A. Falck hat gefunden, dass man aus Harnstofflösungen die theoretische Menge bis auf einen verschwindenden Bruchtheil erhalten kann, wenn man eine starke Bromlauge anwendet und sehr sorgfältig arbeitet, besonders der Reaction eine halbe Stunde und länger zum Ablauf Zeit lässt. Diese Methode wird aber dadurch etwas schwerfällig, und ist selbst bei so langem Warten immer eine gewisse Willkürlichkeit des Abschlusses nicht wegzuleugnen. Verf. schlägt vor, die Bromlauge auf die Harnstofflösung oder den Harn in der Wärme einwirken zu lassen, wodurch die Beobachtungszeit sehr merklich abgekürzt wird, und sich des einfachen Apparates zu bedienen, welcher zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser, als Stickoxyd, nach Schulze-Tiemann, dient. Der Harn wird auf das 5 bis 10fache verdünnt, dann ca. 25 ccm, entsprechend 5 resp. 2,5 ccm Harn, mit der Pipette abgemessen und in dem Kolben mit dem gleichen Vol. Wasser und 2 Tropfen Salzsäure versetzt, dann der die Röhrenleitung tragende Kautschukstöpsel aufgesetzt, das Gasableitungsrohr geschlossen und zum beginnenden Sieden erhitzt, so dass der Dampf durch das Steigerohr zu entweichen beginnt. Nachdem nun die Flamme entfernt ist, lässt man durch das Steigrohr so viel heisses Wasser einströmen, bis dasselbe vollständig gefüllt ist. Nachdem man die Klemme des Gasableitungsrohres nun geöffnet hat, kocht man, bis der Kolben völlig luftleer ist; hierauf, nachdem man die Klemme wieder geschlossen und noch einige Augenblicke gewartet hat, lässt man durch das Steigerohr ein ansehnliches Quantum starker Bromlauge in den Kolben einfliessen, welche die schwach saure Flüssigkeit sofort alkalisirt. Nun schliesst man die Klemme des Steigerohrs aufs Neue und erhitzt bei geschlossenem Kolben zum Sieden, bis sich ein geringer Ueberdruck in demselben bemerkbar macht. Giebt man nun den Kautschukschlauch des Ableitungsrohres frei, so strömt in wenigen Augenblicken fast die ganze Quantität des Stickstoffs in die Messröhre. Was später noch bei längerem Kochen davon in die Messröhre übergeht, ist so gering, dass es vernachlässigt werden kann. —

Diese Methode kann sich offenbar nicht, wie auch Verf. zugiebt, mit dem vorzüglichen Kjeldahl'schen Verfahren in Concurrenz setzen, doch dürfte sie sich vortheilhaft verwenden lassen, wenn es sich darum handelt, in stark verunreinigten Wässern, für welche die colorimetrische Bestimmung nicht

mehr ausreicht, den Ammoniakgehalt resp. die Summe von Ammoniaksalzen und organisch gebundenem Stickstoff zu bestimmen. Bei starker Verunreinigung des Wassers kann man direct 100 ccm nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure im Kolben einkochen.

Die von Prof. E. Salkowski modificirte Neubauer'sche Methode zur Bestimmung des Kreatinins im Harn. — Es werden 240 ccm Urin durch vorsichtigen Zusatz von Kalkmilch schwach alkalisch gemacht, mit Chlorcalcium genau ausgefällt, auf 300 ccm aufgefüllt, gut durchgemischt und nach 15 Minuten durch ein trockenes Filter gegossen. Das Filtrat darf nur schwach alkalisch reagiren und muss, wenn dies nicht der Fall ist, nach dem Abmessen von 250 ccm mit verdünnter Salzsäure entsprechend versetzt werden. Diese 250 ccm Filtrat werden nun anfangs auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade bis auf ca. 20 ccm eingedampft, mit dem gleichen Volumen absolutem Alkohol durchgerührt, in einen etwas von dem Alkohol enthaltenden Messkolben gebracht, auf 100 ccm mit Alkohol, unter Nachspülen, aufgefüllt, tüchtig durchgeschüttelt und zum Erkalten hingestellt. Es empfiehlt sich, den Kolben während des Erkaltens öfters gelinde aufzusetzen, um die in dem Niederschlage enthaltene Luft herauszubringen. Nach vollständigem Erkalten ergänzt man das Volumen wieder auf 100 ccm, lässt über Nacht stehen, filtrirt durch ein trockenes Filter, misst vom Filtrate 80 ccm zur Bestimmung ab, setzt $^1/_2$—1 ccm Chlorzinklösung hinzu. Das erhaltene und gewogene Kreatinin-Chlorzink muss sich 1) in heissem Wasser klar oder nur unter unbedeutender Trübung lösen und 2) bei der mikroskopischen Untersuchung als durchweg krystallinisch, frei von amorphen Beimengungen und frei von Chlornatrium erweisen.

Ueber ein neues Verfahren zum Nachweis der Oxalsäure im Harne. Von Prof. E. Salkowski. — Der bei Anwendung der Neubauer'schen Methode erhaltene Alkoholniederschlag enthält, nach S., neben den Chloriden, schwefelsaurem Kalk und Uraten, regelmässig auch oxalsauren Kalk, was auffällig ist, da der Urin vorher mit Kalkhydrat und Chlorcalcium ausgefällt wird. Um nun den oxalsauren Kalk in diesem Niederschlage nachzuweisen, verfährt man zweckmässig so, dass man denselben einigemal mit 80proc. Alkohol, dann noch einigemal mit kleinen Mengen heissen Wassers wäscht, in wenig verdünnter Salzsäure löst, die filtrirte Lösung sofort mit Ammoniak neutralisirt und mit Essigsäure ansäuert. Man findet nach spätestens 24 Stunden den oxalsauren Kalk als weissen Beschlag an den Wänden und am Boden des Gefässes ausgeschieden. *(Zeitschr. f. physiol. Chem. X. S. 106—122.) P.*

Toxicologisches.

Ueber die Giftwirkung des Hydroxylamins verglichen mit der von anderen Substanzen von O. Loew. — Verfasser ist der Meinung, dass wenn die Atomgruppen, von denen die Lebensbewegung ausgeht, Aldehydgruppen sind, so müssen solche Körper, welche energisch auf Aldehyde einwirken, auch Gifte allgemeiner Natur sein. Die neuere Zeit hat im Hydroxylamin und Phenylhydrazin zwei solche Substanzen kennen gelehrt, und hat Victor Meyer bei ersterem, Emil Fischer bei letzterem nachgewiesen, dass alle Aldehyde, selbst noch bei grossen Verdünnungen darauf reagiren; wobei unter Wasserabspaltung die Aldehydgruppe als solche verloren geht und Produkte entstehen, welche selbst noch Silber reducirende Eigenschaften haben. Verfasser theilt nun eine Reihe von Versuchen mit, bei welchen er die Einwirkung des Hydroxylamins auf Keimlinge und Samen, ferner auf Pilze, Diatomeen, Infusorien und niedere Wasserthiere beobachtete und weiterhin die Hydroxylaminwirkung mit der Wirkung anderer Gifte auf Thiere verglich, wie mit essigsaurem Strychnin, essigsaurem Morphin und essigsaurem Chinin, ferner mit Blausäure, Carbolsäure, salzsaurem Anilin und salzsaurem Phenyl-

hydrazin, Pyridin und Piperidin, welche im Allgemeinen ergaben, dass das Hydroxylamin NH^2OH ein stärkeres Gift als Ammoniak NH^3; das Phenylhydrazin $C^6H^5 - NH - NH^2$ ein stärkeres Gift als das ihm so nahe stehende Anilin $C^6H^5 - NH^2$, das Piperidin $(C^5H^{10})NH$ ein stärkeres als das ihm correspondirende wasserstoffärmere Pyridin $(C^5H^5)N$ ist. Die Nichtgiftigkeit des Pyridins für niedere Organismen ist ebenso interessant, wie die hohe Giftigkeit des Hydroxylamins und des Phenylhydrazins und es sprechen auch diese Thatsachen für die Aldehydnatur des activen Albumins. (*Sep.-Abdr. aus Pflügers Archiv 85. S. 516.*)

Ueber den mikrochemischen Nachweis von Brucin und Strychnin von Dr. Otto Lindt. — Die grosse Schwierigkeit mikrochemischer Untersuchungen liegt bekanntlich darin, dass ein und dasselbe Reagens gleichzeitig auf eine ganze Reihe vorhandener Körper einwirken und eine Summe von Reactionserscheinungen hervorrufen kann, welche einen sicheren Schluss auf das wirkliche Vorhandensein eines gesuchten Körpers selbst dann nicht zulassen, wo doch die vorhandene Quantität desselben über die chemisch nachweisbare Minimalmenge der reinen Substanz weit hinausgeht. Es ist daher, wenn der Nachweis eines bestimmten Alkaloïdes versucht wird, nöthig, entweder diejenigen Stoffe, welche dasselbe begleiten und die Deutlichkeit der Reaction stören, vorher zu beseitigen, indem man die Schnitte mit solchen verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, in denen der nachzuweisende Körper unlöslich ist, oder aber die Anwendung neuer oder passend modificirter Reagentien zu versuchen. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, hat Verf. Brucin und Strychnin in den Samen von Strychnos nux vomica L. und Strychnos Ignatii Berg nachzuweisen versucht und da dies für Brucin nicht auf einfachen Zusatz von Salpetersäure oder von Erdmann's Reagens gelang, indem erstere rasch auf das vorhandene Eiweiss einwirkt, dass unter der gelben, von Xantoproteïnsäure herrührenden Färbung die des Brucins nicht erkennbar wird und letzteres durch die ihm zugebrachte Schwefelsäure die bekannte rosenrothe Färbung der Zucker-Eiweissreaction hervorruft und dabei auch noch den Zellinhalt intensiv roth färbt, so wendete er mit gutem Erfolg mit wenig Salpetersäure versetzte Selensäure (auf 5 gtt. Selensäure von 1,4, 1 bis 2 gtt. Salpetersäure von 1,2) an. Man befreit zu diesem Zwecke vorerst die zarten Schnitte durch Petroläther vom Fette und lässt dann die Selensäure-Mischung unter dem Deckgläschen zutreten. Es färben sich die geschichteten Zellwandungen rasch hellroth, später orange und gelb werdend, während das Zelllumen und die darin enthaltene körnige Materie ungefärbt bleiben, — also sich brucinfrei erweisen.

Die mikrochemische Nachweisung des Strychnins gelang Verf. durch Anwendung einer Lösung von schwefelsaurem Ceroxyd in Schwefelsäure, nachdem er durch wiederholte Maceration der feinen Schnitte mit Petroläther (von 45° nicht übersteigendem Siedepunkt) und absolutem Alkohol fettes Oel, Traubenzucker und das Brucin entfernt hatte. Das Strychnin ist in beiden genannten Flüssigkeiten unlöslich. Die vorherige Entfernung des Zuckers ist unbedingt nothwendig, da auch hier, wenn auch in schwächerem Maasse als beim Brucin, die Zucker-Eiweiss-Reaction die Deutlichkeit der Strychninreaction hindern würde. Das Reagens, welches erst unmittelbar vor der Beobachtung auf das Präparat einwirken darf, färbt sofort die Zellwandungen in allen ihren Verdickungsschichten stärker oder schwächer violettblau, während das Innere der Zellen farblos bleibt. Dieses charakteristische Moment dauert jedoch nur kurze Zeit; die Flüssigkeit breitet sich rasch unter dem Deckglase aus, die violettblaue Färbung verschwindet, während die Eiweissablagerungen einen bläulich opalisirenden Ton annehmen, den übrigens schon Schwefelsäure allein hervorruft und der durch zurückgelassene Spuren von Zucker schliesslich röthlich-violett werden kann. Das Zellinnere endlich färbt sich unter der Einwirkung der Schwefelsäure auf die schon erwähnte Substanz roth.

Aus dem Mitgetheilten erhellt, dass die Alkaloïde in den Wandverdickungen der das Sameneiweiss bildenden Zellen, sowohl in den Samen von Strychnos nux vomica, als auch denen von Strychnos Ignatii, eingelagert sind und scheinen die in der Peripherie gelegenen Zellen alkaloïdreicher zu sein als die des Centrums. Ob die radial gestellten Zellen der Samenschale beider Strychnosarten Alkaloïde enthalten, ist der dunklen Farbe wegen, die sie beim Behandeln mit dem Reagens annehmen, nicht zu ersehen. Dagegen ist in allen Theilen des Embryo von Strychnos nux vomcia Strychnin nachzuweisen. *(Sep.-Abdr. aus Zeitsch. f. wiss. Mikrosk. B. I. S. 237.)*

Ueber das Vorkommen und die Wirkungen des Cholins und die Wirkungen der künstlichen Muscarine von Prof. R. Boehm in Marburg. — In einer früheren Abhandlung hat Verf. nachgewiesen, dass Cholin in reichlicher Menge in Boletus luridus und Amanita pantherina enthalten ist. Auch scheint dasselbe nach seinen in Gemeinschaft mit Prof. Külz unternommenen Untersuchungen in der Speisemorchel, Helvella esculenta, vorzukommen; ferner wurde dasselbe vom Verf. in den Presskuchen von Baumwollensamen und von Bucheckern nachgewiesen. Endlich stellte Verf. aus menschlichen Placenten eine Base dar, die nach ihren äusseren Eigenschaften und der Form ihres Platindoppelsalzes als identisch mit Cholin angesehen werden darf.

Die Wirkungen dieses vielfach fälschlich als ungiftig bezeichneten Cholins sind schon vor längerer Zeit von Gaehtgens (Dorpater med. Zeitsch. Bd. I. 1870) genauer untersucht worden. Sehr zahlreiche vom Verf. an Fröschen angestellte Versuche ergaben, dass das Cholin in Dosen von 0,025 — 0,05 — 0,1 g im Verlauf von 10 Minuten bis 1 Stunde regelmässig allgemeine Paralyse bewirkte, welche in auffallend kurzer Zeit entweder zum Tode oder zur völligen Erholung der Thiere führte, was darauf hindeutet, dass das Gift entweder sehr rasch ausgeschieden oder aber innerhalb des Organismus verändert wird. Ganz ähnliche Wirkung wie das Cholin bringen die daraus durch Oxydation gewonnenen künstlichen Muscarine, nur in potenzirter Weise hervor. Die curareartige Wirkung äussert das künstliche Muscarin ungefähr 500mal so stark wie das Cholin, während sie dem natürlichen Muscarin zu fehlen scheint. Jedenfalls darf man annehmen, dass die curareartige Wirkung bei den künstlichen Muscarinen eine bedeutend intensivere ist, als beim natürlichen Muscarin. *(Nach einges. Sep.-Abdr.)*

Ueber ein Ptomaïn aus giftigem Käse berichtet Prof. Dr. Victor C. Vaughan in Michigan. — Im Staate Michigan waren eine grosse Anzahl von Personen (ca. 300) in Folge des Genusses von Käse erkrankt, die Patienten litten an Erbrechen und Diarrhöe, heftigen Schmerzen im Magen; bei Einzelnen zeigten sich über den ganzen Körper verbreitete blaue Flecke. Sämmtliche Erkrankungsfälle waren durch 12 Käse verursacht, von denen 9 in ein und derselben, die übrigen 3 in 3 verschiedenen Meiereien fabricirt waren. Die Käse waren vorschriftsmässig gemacht und hatten weder im Geschmack noch Geruch etwas Auffallendes; nur auf der frischen Schnittfläche zeigten sich zahlreiche Tröpfchen einer opalisirenden, stark sauer reagirenden Flüssigkeit. Die mikroskopische Untersuchung derselben ergab, dass diese Tropfen zahlreiche Micrococcen enthielten, doch ergaben Impfversuche an Kaninchen negative Resultate. Verf. ist es schliesslich nach vielen Versuchen gelungen, aus dem Käse eine giftige Substanz zu isoliren. Der stark sauere wässerige Auszug wurde, da der giftige Stoff sich beim Eindampfen desselben auf dem Wasserbade als flüchtig erwies, mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, mit Aether extrahirt, darauf der Aether in der Kälte verdunsten gelassen, der Rückstand in Wasser gelöst, wieder mit Aether extrahirt und der Aetherauszug einige Stunden ins Vacuum, über Schwefelsäure, gebracht, worauf sich nadelförmige Krystalle ausschieden. Ein Tropfen Flüssigkeit von den zerflossenen Krystallen verursachte, auf die Zungenspitze gebracht, scharfe, brennende Empfindung, Trockenheit im Halse, das Gefühl des Zusammen-

geschnürtseins und Uebelkeit. Ein Tropfen eingenommen bewirkte ausser den erwarteten Symptomen diarrhöische Entleerungen. Verf. nennt die Substanz Tyrotoxicon (Käsegift). Das Tyrotoxicon giebt mit Ferricyankalium und Eisenchlorid Berlinerblau und reducirt Jodsäure. *(Zeitsch. f. physiol. Chem. X. S. 146—149.)* *P.*

Therapeutische Notizen.

Ueber die wirksamen Bestandtheile von Asclepias currassavica, Asclepias incarnata und Vincetoxicum officinale. Von C. Gram. — Verf. fand in den drei genannten Asclepiadeen das bereits früher von Harnack dargestellte Asklepiadin. Dasselbe ist glykosidisch und zerfällt durch Kochen mit Säuren, auch beim Eindampfen seiner neutralen Lösungen auf dem Wasserbade, ja sogar beim Stehen in trockenem Zustande sehr leicht in Zucker und eine in Wasser ganz unlösliche braungelbe, harzige Substanz, das Asklepin. Dieses führt bei Fröschen, nach anfänglicher Unruhe und Erbrechen, bald totale Lähmung und schliesslich den Tod herbei. Das Asklepiadin ruft bei Fröschen Unruhe, Brechbewegungen und Lähmung, bei Warmblütern Respirationsstillstand und dadurch Erstickungskrämpfe mit unregelmässiger Aktion des Herzens hervor. Wird die künstliche Respiration eingeleitet, so arbeitet das Herz ruhig weiter, bis plötzlich der Tod durch Herzlähmung erfolgt. Die Symptome und die pathologisch-anatomischen Veränderungen zeigen grosse Aehnlichkeit mit denen des Emetins. *(Aus Archiv f. exp. Path. und Pharmak. XIX. Heft 6 durch D. M. Z. VII. S. 82.)*

Die medicinischen Seifen des Dr. P. G. Unna. — U. lässt als Corpus für seine medicinischen Seifen eine aus bestem Rindstalg und Kali- und Natronlauge bereitete Seife verwenden, welche er, da eine neutrale Seife, permanent der Haut einverleibt, allmählich durch Fettentziehung eine unangenehme Sprödigkeit, darauf leichte Kongestion und Abschuppung zur Folge hat, überfetten lässt, indem ihnen 3—4 Procent freies Fett, bestehend aus 8 Theilen Talg und 1 Theil Olivenöl, zugesetzt werden. Diese überfetteten Seifen sollen noch den Vortheil haben, dass sie manche Medikamente, wie z. B. Salicylsäure und leicht zersetzliche Salze, wie Sublimat, besser als gewöhnliche Seifen conserviren. Diese fertigen Grundseifen werden nun mittelst besonderer Reibevorrichtungen mit den Medikamenten vermischt. Die Anwendung dieser medicinischen Seifen kann auf dreierlei Art geschehen. Die schwächste ist die gewöhnliche Waschmanier: die Seife wird mit warmem Wasser zu Schaum geschlagen, dieser eingerieben und wieder abgespült; kräftiger ist die Wirkung, wenn die kranken Hautparthien mit Schaum eingerieben und sofort oder nach einigen Minuten mit einem trockenen Tuch abgerieben werden; die kräftigste Wirkung wird durch dickes Auftragen des Schaumes und Eintrocknenlassen erzielt. Diejenigen medicinischen Seifen, für deren Beständigkeit und Wirksamkeit U. schon jetzt einsteht, sind folgende:

1) Ueberfettete Grundseife, dargestellt wie schon mitgetheilt, ist gelblichweiss, von Wachskonsistenz und dient nicht bloss als gewöhnliche Waschseife bei allen Arten entzündlicher Dermatosen, wo gewöhnliche Seife verpönt ist (Ekzeme, Erytheme etc.), sondern auch für Gesunde, welche genöthigt sind, sich häufig zu waschen. Sie schützt, wenn der Schaum trocken abgerieben wird, vor spröde machenden Einflüssen und ist absolut unschädlich.

2) Ueberfettete Marmorseife (4 Theile Grundseife, 1 Theil feinstes Marmorpulver) ist weiss, ziemlich hart und findet ihre Anwendung bei Akne und sämmtlichen Parakeratosen.

3) Ueberfettete Ichthyolseife (9 Theile Grundseife, 1 Theil sulfoichthyolsaures Natron) ist braun, mässig hart, schäumt gut und riecht etwas. Wird gebraucht bei allen Arten und Formen von Rosacea mit sehr heissem Wasser in den angegebenen Verwendungsarten.

4) Ueberfettete Salicylseife (95 Theile Grundseife, 5 Theile Salicylsäure) ist gelblichweiss, ziemlich weich und muss trocken aufbewahrt werden,

weil sie sonst leicht brüchig wird. Verwendbar als desinficirende, schwach antimykotisch wirkende Waschseife bei Dermatomykosen, ferner bei hartnäckigen, stark juckenden Ekzemen und bei Akne.

5) Ueberfettete Zinksalicylseife (88 Theile Grundseife, 2 Zinkoxyd, 10 Salicylsäure), weiss, sehr hart, bei Ekzema madidans und Mykosen.

6) Ueberfettete Tanninseifen. Von solchen sind eine Natrontannatseife, eine Zinkoxydnatrontannatseife und eine Zinktannatseife bei sehr reizbarer, zarter Haut mit Hinneigung zu Intertrigines, Erythemen, Abschürfungen und dergl. in Gebrauch.

7) Ueberfettete Rhabarberseife (95 Theile Grundseife, 5 Theile concentrirtes spirituös-alkalisches Rhabarberextract) bei leichten Pilzerkrankungen der Haut, als Schutzmittel nach Heilung des Herpes tonsurans. (*Aus Volkm. Samml. klin. Vortr. Nr. 250 durch D. M. Z. VII. 91.*) *P.*

C. Bücherschau.

Illustrirtes Lexikon der Verfälschungen und Verunreinigungen der Nahrungs- und Genussmittel, der Kolonialwaaren und Manufakte, der Drogen, Chemikalien und Farbwaaren, gewerblichen und landwirthschaftlichen Produkte, Dokumente und Werthzeichen. Mit Berücksichtigung des Gesetzes vom 14. Mai 1879, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, sowie aller Verordnungen und Vereinbarungen. Unter Mitwirkung von Fachgelehrten und Sachverständigen herausgegeben von Dr. Otto Dammer. Vierte Lieferung. Leipzig, Verlagsbuchhandlung von J. J. Weber, 1886. — Die vorliegende vierte Lieferung des sehr empfehlenswerthen Werkes reicht von Kupfer bis Natriumphosphat; besonders hervorzuheben sind die Artikel Lacke, Leuchtgas, Mehle, Mikroskopische Untersuchungen, Milch, Nahrungsmittel. Der Artikel „Mehle“ umfasst 20 Seiten und ist ausserordentlich reich mit Illustrationen ausgestattet; bei „Mikroskopische Untersuchungen“ wird auf 14 Seiten eine Anleitung zum Gebrauch des Mikroskops und zur Anstellung von mikroskopische Untersuchungen aller Art gegeben; und unter „Nahrungsmittel“ wird das sogen. Nahrungsmittelgesetz ausführlich interpretirt und an Beispielen erläutert.

Dresden. *G. Hofmann.*

Real-Encyclopädie der gesammten Pharmacie. Handwörterbuch für Apotheker, Aerzte und Medicinalbeamte. Herausgegeben von Dr. Ewald Geissler in Dresden und Dr. Josef Möller in Wien. Mit zahlreichen Illustrationen in Holzschnitt. 3. und 4. Lieferung. Wien und Leipzig, 1886, Urban & Schwarzenberg. Preis pro Lieferung 1 Mark. — Die dritte und vierte Lieferung, als Doppellieferung erschienen, umfasst die Artikel Aconin bis Alaune und enthält neben höchst interessanten längeren Aufsätzen, wie Aconitin, Adeps, Aether, Aetherische Oele, Agrostemma (mit vortrefflichen Illustrationen), eine erstaunliche Menge weiteres Material aus dem Gebiete der Pharmacie und deren Hilfswissenschaften, so dass die Hoffnung völlig begründet erscheint, das Werk werde sein Ziel, dem Apotheker rasch und bequem über alle Fragen seines Berufes genügende und zuverlässige Auskunft zu geben, sicher erreichen. Das schöne Werk kann deshalb von Neuem bestens empfohlen werden.

Dresden. *G. Hofmann.*

Leitfaden der chemischen Analyse für Anfänger, bearbeitet von Dr. K. Birnbaum, Hofrath und Professor an der Technischen Hochschule in Karlsruhe. Fünfte verbesserte Auflage. Leipzig, Verlag von Quand & Händel. 1886. — Dass Prof. Birnbaum's Leitfaden der Analyse sich bewährt und einen dankbaren Kreis gefunden hat, beweist am besten die Thatsache, dass er bereits in fünfter Auflage vorliegt. Verf. behandelt zunächst die Metalloïde nach ihren Eigenschaften, Reactionen etc., gruppirt nach ihrer Werthigkeit, sodann die Metalle, nach den bekannten analytischen Gruppen getrennt. Er ist überall bemüht, den Laboranten zu selbstständigem chemischen Denken zu bewegen und ihn so zum Selbstaufbau der Trennungsmethoden zu führen. Dann folgt ein kurzer analytischer Gang, dem in einem Anhange die Nachweisung einiger organischer Substanzen, z. B. der Cyanverbindungen, verschiedener organischer Säuren etc. angefügt ist. Endlich hat sich Verf. speciell mit Rücksicht auf die in Karlsruhe jetzt in grösserer Anzahl studirenden Pharmaceuten veranlasst gesehen, die Nachweisung von giftigen Substanzen eingehender zu besprechen und ausser der Angabe der hauptsächlichsten Reactionen der wichtigsten Alkaloïde eine kurze Anleitung zur Untersuchung einer Substanz auf Gifte aufzunehmen, wobei die Prüfung auf Phosphor, Blausäure, Alkohol, Chloroform, Carbolsäure, auf Alkaloïde und auf giftige Metallsalze berücksichtigt wird.

Das Werkchen ist auch für den pharmaceutischen Unterricht in der Analyse recht gut geeignet.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Antwort auf den Offenen Brief des Herrn Dr. Carl Bänitz von Prof. Dr. Rudolf Arendt. Nebst eingeflochtenen kritischen Bemerkungen als Beitrag zur Schulbücherfabrikation. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss. 1885. — In der vorliegenden ca. 60 Seiten starken Broschüre wendet sich der Verfasser in energischer Weise gegen einen Dr. Bänitz, den Verfasser verschiedener chemischer Schulbücher, bezüglich derer er ihn beschuldigt, nicht nur seine (Arendt's) specifische Methode escamotirt zu haben, sondern auch in der „Benutzung" des Arendt'schen Lehrbuches soweit gegangen zu sein, dass sich das Bänitz'sche als ein Auszug des ersteren darstellt. Aus dem reichen Beweismateriale, welches Prof. Arendt beibringt, und speciell aus der sehr interessanten Gegenüberstellung einer Reihe von Stellen aus beiden Lehrbüchern muss man allerdings die Ueberzeugung gewinnen, dass die „Benutzung" in einem Grade erfolgt ist, welcher Arendt zu einer Reclamation durchaus berechtigt.

In der „Bücherschau des Archiv" ist nicht Raum für eine eingehende Besprechung der Streitschrift, wir müssen deshalb Leser, die sich für diese vom Verf. als „Beitrag zur Schulbücherfabrikation" bezeichnete Broschüre näher interessiren, an die Verlagshandlung verweisen, welche gern bereit ist, Exemplare derselben zur Verfügung zu stellen.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Formulae magistrales Berolinenses. — Mit einem Anhange, enthaltend: 1) Die Handverkaufspreise, 2) Anleitung zur Kostenerparniss beim Verordnen von Arzneien. Ausgabe für 1886. Berlin, R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung.

Chemische und pharmacologische Untersuchungen über die Lobelia nicotianaefolia. Inaugural-Dissertation von Hermann v. Rosen. Dorpat 1886.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 10. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Zur Erinnerung an Scheele,

ein Jahrhundert nach seinem Ableben.

Von F. A. Flückiger.

(Schluss.)

30) In Briefen an den Bergath Crell in Helmstädt legte Scheele gelegentlich, wie schon oben, S. 369, erwähnt, kürzere Mittheilungen nieder, so z. B. die Angabe, dass „das färbende Mittelsalz von der Blutlauge“, d. h. Kaliumferrocyanid (gelbes Blutlaugensalz) sehr schön krystallinisch durch starken Weingeist aus seiner wässerigen Auflösung gefällt werden könne; die Auflösung stellte er dar, indem er Berlinerblau mit Aetzlauge auskochte.

31) Durch einen anderen Brief an Crell berichtigt Scheele dessen Angabe, dass er Kalkwasser zum Ausziehen der Benzoësäure aus dem Harze und Schwefelsäure zur Zerlegung des benzoësauren Calciums angegeben habe. Scheele erläutert, dass und warum er Kalkmilch vorgeschrieben und empfiehlt, die Benzoësäure mit Salzsäure abzuscheiden. Ferner setzt er auseinander, dass schmelzender Höllenstein aus unreinem Silber durch Kupferoxyd schwarz gefärbt werde, weil in der Hitze das Kupfer früher „sein Auflösungsmittel verliere“.

32) Weiter berichtete Scheele an Crell, dass die „flüchtige Süssigkeit aus verschiedenen Ölen und Fetten“ (Glycerin) sich durch öfteres Destilliren zerstören lasse, wenigstens bei jeder Rectification schärfer und bitterer werde. — Gegen den englischen Chemiker Kirwan hebt Scheele hervor, dass aus Eisen, welches man in Feuerluft (Sauerstoff) verbrennt, deswegen Luftsäure (Kohlensäure) erhalten werde, weil das Metall Wasserblei (Graphit) enthalte.

33) Von der Vermutung ausgehend, dass die Säure der Citronen (Seite 389) nicht auf diese Früchte beschränkt sein

möchte, prüfte Scheele den Saft der Stachelbeeren. Dass keine Oxalsäure darin vorkomme, schloss er aus dem Verhalten des Saftes zu Kalkwasser, worin ersterer keine Trübung veranlasst. Scheele sättigte nun den Saft der Stachelbeeren mit Kreide, kochte das Filtrat, wodurch ein reichlicher Absatz entstand, den er auswusch und mit Schwefelsäure zerlegte, wie oben, Seite 389, erwähnt. Die auskrystallisirte Säure stimmte mit Citronsäure überein. Aber Scheele bemerkte, dass in der von der „calx citrata" klar abgegossenen, sauren Flüssigkeit noch viel Kalk gelöst sei, welcher durch Zusatz von Weingeist gefällt werde. Aus diesem Niederschlage liess sich die Säure vermittelst Schwefelsäure nicht gut abscheiden, weshalb er hier wie bei Oxalsäure (Seite 391) Bleioxyd zu Hülfe nahm. Scheele fand es noch leichter, die fragliche Säure aus dem Safte der Aepfel zu gewinnen und nannte dieselbe daher Aepfelsäure. Aber er überzeugte sich alsbald, dass sie auch den sauren Geschmack der Beeren von Berberis, Sambucus nigra, Prunus domestica, Pr. spinosa, Sorbus aucuparia ganz oder vorherrschend bedinge und in den Beeren von Ribes, Vaccinium Myrtillus, Rubus idaeus, R. chamaemorus, so wie in Kirschen von eben so viel Citronsäure begleitet sei. Die Beeren von Vaccinium Oxycoccos, V. vidis idaea, Solanum Dulcamara, Prunus Padus hingegen gaben vorwiegend Citronsäure zu erkennen. Scheele setzte die Eigenschaften der Aepfelsäure gut auseinander, irrte sich aber in seinen ferneren zahlreichen Versuchen, aus denen er den unrichtigen Schluss zog, dass die allerverschiedensten Substanzen, wie z. B. Gummi, Aloëextract und viele andere Extracte, Opium, Caffee, Leim, Eiweiss, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure ebenfalls Aepfelsäure gäben.

34) Eine fernere Untersuchung Scheele's galt der Kaltbrüchigkeit des Eisens. In verdünnter Schwefelsäure aufgelöst hinterlässt ein solches Eisen einen weissen Rückstand, welcher 1780 von Meyer in Stettin (s. oben S. 386), so wie 1781 auch von Bergman für ein besonderes Metall gehalten worden war. Der erstere erkannte aber 1784, dass das vermeintliche „Hydrosiderum" aus Eisen und Phosphorsäure bestehe, was auch alsbald durch „den Assessor" Klaproth in Berlin bestätigt wurde, doch liessen es jene beiden Forscher an einem ausreichenden Beweise fehlen. Diesen übernahm nun Scheele in sehr geschickter und gründlicher Weise, indem er zunächst Phosphor verbrannte, die Phosphorsäure in Kaliumsalz überführte und mit diesem die Phosphate des Eisens, des Calciums und

des Quecksilbers darstellte. Das Eisenphosphat fiel zum Theil blau aus, so dass Scheele sich dadurch auch die Farbe des „natürlichen Berlinerblaus", des Vivianits, erklärte. Weisses Phosphat (Ferriphosphat) fand er übereinstimmend mit dem Rückstande, welchen die Auflösung des kaltbrüchigen Eisens in Säure gibt. Das Calciumphosphat bot ihm völlige Aehnlichkeit mit „animalischer Erde" (Knochenerde) dar. Das Quecksilberphosphat, aus Nitrat dargestellt, glühte er mit Kohlengestübe in einer Retorte, aus welcher er das reducirte Quecksilber in einen halb mit Wasser gefüllten Recipienten destillirte, wo der „Phosphorus sich wie Öltropfen auf das Quecksilber legte". Nun kochte Scheele jenen geringen, aus kaltbrüchigem Eisen gewonnenen Rückstand mit alkalischer Lauge aus, sättigte den Überschuss der letzteren mit Säure und erhielt mit der Auflösung (von Kaliumphosphat) in Kalkwasser einen Niederschlag von „thierischer Erde". Einen andern Theil der Auflösung verarbeitete er zu Quecksilberphosphat, welches in schon angegebener Weise mit Kohlengestübe geglüht, glänzende Phosphorkörner und „wellenförmig leuchtende Dünste" gab, die der nordische Forscher ausserdem treffend mit dem Nordlichte verglich. Derselbe befriedigte ferner seine Wissbegier in Bezug auf das „natürliche Berlinerblau" dadurch, dass er ebenso aus diesem Minerale Phosphor abschied. Endlich führte Scheele den gleichen Versuch mit dem „Perlsalze" aus dem Urine, $PO^4HNa^2 + 12OH^2$, durch, weil Proust in Paris behauptet hatte, dass darin keine Phosphorsäure vorhanden sei.

35) Hatte Scheele in dem schon oben, S. 391 erwähnten Aufsatze Nr. 29 die weite Verbreitung des Calciumoxalates in der Pflanzenwelt nachgewiesen, so ist es nicht minder verdienstlich, dass er auch der Abwesenheit jenes Salzes Aufmerksamkeit schenkte. Ganz richtig zählt er eine Reihe von Drogen auf, in welchen Oxalatkrystalle fehlen, wie z. B. Calamus aromaticus, Rhizoma Enulae, Rhiz. Filicis, Rh. Galangae, Rad. Levistici, R. Angelicae, R. Senegae, Rad. Taraxaci. Dass er die geringen Mengen des Oxalates in einzelnen Fällen (Sarsaparilla, Ipecacuanha, Althaea, Jalapa) nicht erkannte, versteht sich nämlich von selbst und kann Scheele's Verdienste in dieser Frage nicht Abbruch thun.

36) Zur Darstellung der Magnesia alba benutzte man zu Scheele's Zeit das englische Salz (Magnesiumsulfat) und Kaliumcarbonat; das dabei abfallende, meist mit Chlorkalium verunreinigte

Kaliumsulfat fand gewöhnlich keine Verwendung. Scheele schlug nunmehr vor, englisches Salz und Kochsalz in Wechselwirkung zu bringen, um zunächst „Magnesia salita“, Chlormagnesium, und Glaubersalz (Natriumsulfat) zu erhalten und aus der ersteren die Magnesia alba niederzuschlagen, wobei dann freilich auch werthloses „Sylvisches Fiebersalz“ (Chlorkalium, welches um das Jahr 1670 von dem ausgezeichneten Arzte Franz de le Boë Sylvius in Leiden in die Medicin eingeführt worden war) erhalten wurde. Für die Gewinnung des Glaubersalzes schreibt Scheele vor, 12 Pfund Magnesiumsulfat und 6 Pfund Kochsalz in 27 Pfund siedenden Wassers so aufzulösen, dass höchstens 1 Pfund Wasser abdunste. Die colirte Flüssigkeit müsse einer Kälte von mindestens -3^0 ausgesetzt werden, um das Glaubersalz auskrystallisiren zu lassen; bei noch niedrigerer Temperatur erhielt Scheele $7^3/_4$ Pfund Glaubersalz. Seiner Zeit auch hier weit vorauseilend, hat derselbe, wie man sieht, bereits dasjenige Verfahren zur Darstellung des Natriumsulfates ersonnen, welches heute im grossartigsten Massstabe in Stassfurt befolgt wird;[1] auch auf die Reinigung desselben von Magnesiumsulfat und Chlornatrium durch Umkrystallisiren, nahm derselbe schon Bedacht und betonte, dass seine Darstellungsweise des Glaubersalzes nur im Winter ausführbar sei. Hermbstädt, der Herausgeber der Werke Scheele's (oben, S. 369), bemerkt[2] 1793, dass dessen sinnreiche Methode, Magnesia und Glauber'sches Salz zu gleicher Zeit anzufertigen, entbehrlich sei, indem das letztere durch Fabriken rein und viel wohlfeiler geliefert werde, als man es im Kleinen machen könnte!

37) In Briefen Scheele's an Crell, welche dieser in seinen chemischen Annalen für 1785 veröffentlichte,[3] sind eine Anzahl guter Beobachtungen niedergelegt, darunter folgende, welche hauptsächlich die Berichtigung oder Vervollständigung und Erklärung von Angaben anderer Forscher zum Gegenstande haben, wobei sich Scheele, wie immer, rein sachlich ausdrückte. — Girtanner in Göttingen hatte gefunden, dass Galläpfeltinctur nicht auf „dephlogistisirte Eisen-

---

1) Ohne Kenntnis der Scheele'schen Versuche schlug H. Campbell in Nicholson's Journal of natural philosophy and chemistry II. 117 ebenfalls vor, Natriumsulfat aus Chlornatrium und Magnesiumsulfat darzustellen. — Übersetzung in Gilbert's Annalen der Physik XVI (1804) 242.

2) l. c. II. 400.

3) Hermbstädt's Übersetzung II. 430 bis 448.

erde“ (Ferrisalz) reagire und daraus gewisse Schlüsse gezogen, welche Scheele einfach durch die Thatsache widerlegte, dass die Reaction ausbleiben musste, weil Girtanner zu viel freie Säure in seiner Mischung hatte. — Gegen den viel verdienten[1] Apotheker Johann Christian Wiegleb in Langensalza vertheidigte Scheele die Behauptung, dass Knallgold nur unter Mitwirkung von Ammoniak zu erhalten sei und keineswegs einfach durch Kalkwasser niedergeschlagen werden könne. — Den widerlichen Geschmack des Kornbranntweins führte Scheele auf ein durch Gärung entstandenes Öl zurück. — Göttling,[2] ein Schüler des eben genannten Wiegleb, 1785 in Göttingen, nachmals, bis 1809, Professor der Chemie in Jena, hatte Einwendungen gegen den nach Scheele's Vorschrift (oben, S. 378, Nr. 8) dargestellten Calomel erhoben, weil das Präparat durch Kalkwasser nicht recht schwarz werde. Scheele erläutert, dass sein Calomel sehr viel feiner zertheilt sei als der auf trockenem Wege dargestellte und abgeriebene Calomel, daher mehr Kalkwasser beanspruche und daran habe es wohl Göttling fehlen lassen.

38) Der mailändische Chemiker Landriani beschäftigte sich, wie Scheele, mit Untersuchungen über die Luft (der Ausdruck Eudiometrie rührt von Landriani her) und glaubte sich zu der Annahme berechtigt, dass die Luftsäure (Kohlensäure) allen andern Säuren zu Grunde liege. Scheele wies den Ursprung der unter manigfachen Umständen beobachteten Kohlensäure nach; bald war Kohle oder Graphit im Spiele, bald Kohlensäure, welche zuvor aus der Atmosphäre aufgenommen worden war.

39) Mit Bezug auf das Bleiamalgam, welches nach Priestley ebenfalls Kohlensäure geben sollte, zeigte Scheele, dass dieses nicht der Fall sei, wenn alle organischen Stoffe ausgeschlossen werden.

40) Ferner erörtert Scheele die Bildung des Essigäthers, indem er sich auf die der schwedischen Akademie vorgelegte, oben unter Nr. 23 besprochene Abhandlung beruft. Er glaubte, einen Ester der Phosphorsäure erhalten zu haben, überzeugte sich aber bald, dass das Destillat lediglich Phosphor enthielt,[3] welcher wohl noch in der durch Verbrennung von Phosphor erhaltenen Säure gesteckt haben mochte.

---

1) Kopp, Geschichte der Chemie III. 49. — Phillippe, Geschichte der Apotheker, Bearbeitung von Ludwig (1855) p. 606.

2) Kopp, l. c. 158. — Phillippe-Ludwig p. 730.

3) Vergl. oben S. 387.

41) In dem Briefe Nr. 41 verteidigt Scheele die in dem Aufsatze 21 (oben, Seite 386) verfochtenen Ansichten über den Kalk und das Calciumcarbonat und zeigt, dass die Ammoniaksalze zersetzt werden, wenn sie „einen gewissen Grad Hitze empfinden" und ätzenden Salmiakgeist ausgeben. So besitze auch mit Luftsäure recht gesättigtes Ammoniak keinen Geruch, wohl aber rieche es stechend, sobald man es erhitze. Ganz richtig erklärt Scheele, die Hitze scheide beide Bestandtheile, aber in der Kälte trete Wiedervereinigung ein, doch erhalte man nun einen riechenden „Salmiak" (Ammonium-Carbonat), weil vermutlich etwas fixe Luft (Kohlensäure) durch die Fugen gedrungen sei. Indem Scheele hier die Erscheinung der Dissociation berührte, mag er als Vorläufer eines genialen Chemikers [1] gelten, welcher auch, bis vor kurzem, einen hohen Rang in der Wissenschaft eingenommen hatte und derselben allzu früh entrissen wurde.

Ferner zeigt Scheele, dass man mit dem Harne in Kalkwasser einen Niederschlag von Calciumphosphat, nicht von Carbonat erhält. Der Hofrath Weber in Tübingen, welcher letzteres behauptet, hatte ein mit Calciumhydroxyd gemengtes Phosphat erhalten, welchem er Gelegenheit liess, sich aus der Atmosphäre Kohlensäure anzueignen. Demselben Gegner zeigte Scheele ferner, dass man vermittelst des Kalkes Aetzlauge erhält, welche aus Magnesiumsalzen gallertartiges Magnesiumhydroxyd niederschlägt. Dieses falle weit weniger in die Augen als Magnesiumcarbonat, welches durch Pottasche gefällt wird. Endlich bedauerte Scheele doch, „viel schöne Zeit mit dem Versuche verschleudert zu haben", um dem Hofrathe zu erklären, dass Chlorcalcium und Natriumsulfat nicht gemischt werden können, ohne sich zu zersetzen.

42) In dem Briefe Nr. 42 erwähnt Scheele, dass die Kirschen saures äpfelsaures Calcium enthalten, welches er sich auch aus Kreide und Berberissaft darstellte.

43) In Nr. 43 trachtet Scheele, sich durch eigene Versuche mit den durch Lavoisier und Cavendish begründeten Ansichten über die Verbrennung auseinander zu setzen, wobei er sich auch auf die umfangreichste seiner Arbeiten (oben, S. 377 Nr. 7) bezieht. Allein in der Phlogistontheorie befangen, konnte Scheele sich in diesen Fragen nicht zu der Klarheit Lavoisier's erheben. —

---

1) Henri Sainte-Claire Deville, gestorben 1. Juli 1881.

Zum Trocknen der Luft bediente sich Scheele der Pottasche oder des Aetzkalkes, fand aber die Schwefelsäure am wirksamsten.

44) Kurz und gut schildert Scheele (Nr. 44), wie er aus Gallen das „Sal essentiale gallarum“ (Gallussäure) erhielt. Das Wort Salz wurde damals ohne strenge Begriffsbestimmung sehr verschiedenen Substanzen beigelegt, welche durch ihre Krystallisation mehr oder weniger auffielen. Wenn auch heutzutage Verbindungen von ausgeprägter Säurenatur auf die Bezeichnung Salz nicht mehr Anspruch machen dürfen, so gibt es doch immer noch „Salze“, welche aus einer Vereinigung von Säuren mit Substanzen hervorgehen, die nichts weniger als entschieden basischer Natur sind. So nahm man es vor einem Jahrhundert nicht genau mit dem Worte Salz, daher Scheele die Gallussäure als Galläpfelsalz nach verschiedenen Richtungen beschrieb.

Die Vorstellung lag nahe, dass die Gallussäure nur eben ein Bestandtheil der Gallen sei, obwohl Scheele sehr wohl bemerkt hatte, dass die Entstehung der ersteren einige Wochen Zeit erfordere und dass im gleichen Verhältnisse der adstringirende Geschmack der Gallen abnehme. Um Gewissheit zu erlangen, versetzte er Bleiessig mit Galläpfeltinctur und zerlegte den Niederschlag mit Schwefelsäure, überzeugte sich aber, dass das Filtrat wieder den gleichen zusammenziehenden Geschmack besass wie zuvor der Galläpfelaufguss. Bei der Destillation der Gallussäure hatte Scheele auch das Pyrogallol bemerkt und mit Benzoësäure verglichen. Als er nun das erstere auch wieder bei der trockenen Destillation der Galläpfel selbst erhielt, fühlte er sich doch berechtigt, an die Präexistenz der Gallussäure in den Gallen zu glauben; er legte sich aber die von ihm beobachteten Thatsachen durch die Annahme zurecht, dass man die in dem Aufgusse der Gallen vorhandene Gallussäure deswegen nicht zur Krystallisation bringen könne, weil sie „mit einigen gummösen oder andern Theilen so genau verbunden“ sei, dass sie „ohne innerliche Bewegung oder Gährung nicht geschieden werden könne“. Darf man nicht in dieser Aeusserung eine sinnreiche Vorahnung erblicken, welche der Zeit weit voran eilte! Auch war Scheele offenbar der Ansicht, dass das Galläpfelsalz (Gallussäure) und das daraus erhaltene Sublimationsproduct (Pyrogallol) zwei verschiedene Dinge seien, was noch 1814 von Scheele's grossem Landsmanne Berzelius in Abrede gestellt und erst 1833 endgültig durch Pelouze bewiesen worden ist.

45) Die Mittheilung Nr. 45 an Crell bezieht sich auf den Zerfall concentrirter Salpetersäure durch den Einfluss von Licht und Wärme. Vermittelst einer höchst einfachen Vorrichtung, bestehend aus einem „länglichten Gläschen", das er zu $^3/_4$ mit ungefärbter Säure gefüllt, in ein Zuckerglas stellte, welches ebenfalls Säure enthielt, erkannte Scheele, dass sich im Sonnenscheine in dem ersteren „Feuerluft" (Sauerstoff) ansammle, während die Säure „vom Phlogiston des Sonnenlichtes" roth wurde! Der Glaube an dieses unfassbare Phantom des Phlogistons führte Scheele (Hermbstädt's Ausgabe II. 443) sogar zu der Aeusserung: „Ich glaube ziemlich gewiss, dass das Licht aus dem Principium der Feuerluft und Phlogiston, so wie die „Hitze nur aus weniger Brennbarem bestehet." — Schon 1776 hatte Lavoisier den Sauerstoffgehalt der Salpetersäure erkannt und 1785 konnte die Phlogistontheorie durch seine Experimente als widerlegt betrachtet werden. Es ist wohl begreiflich, dass Scheele sich nicht so rasch von den alten Vorstellungen frei machen und der neuen Lehre anschliessen konnte. Er war doch weit mehr auf sich allein angewiesen als die Chemiker in Paris oder London und war zudem, im Jahre 1786, bereits nahezu am Ende seiner verdienstvollen Laufbahn angelangt.

46) In dem Briefe Nr. 46 zeigte Scheele, dass destillirtes Wasser Bleioxyd aufzulösen vermag; das Filtrat trübte sich auf Zusatz von „luftgesäuertem" oder mit Schwefelsäure versetztem Wasser. — Das Rauchen der Schwefelsäure, das bereits von Dollfuss, in Crell's chemischen Annalen 1785, als nicht vom Phlogiston herrührend bezeichnet worden war, führte Scheele auf die wahre Ursache zurück.

47) Eine der Lieblingsaufgaben der Chemiker im XVIII. Jahrhundert war auch die Herstellung von Mischungen, welche an der Luft von selbst verglimmen oder erglühen. Solche „Pyrophoren" hatte Scheele schon in seiner grossen Arbeit über Luft und Feuer (Nr. 7 oben) ein ganzes Kapitel (l. c. I. 182 bis 189) gewidmet und gezeigt, dass die Erscheinung meist von Schwefel und Kohle ausgehe, welche in möglichst feiner Zertheilung der Luft dargeboten werden müssen. Scheele stellte z. B. Pyrophore dar, indem er Kaliumsulfat mit Kohlenstaub glühte, betrachtete aber auch die Mischung von Schwefel und Eisenfeile, welche sich bei Befeuchtung erhitzt, als einen Pyrophor oder „Luftzünder". Die erstere Vorschrift Scheele's war von Wiegleb und von Göttling beanstandet

worden, daher Scheele in dem Aufsatze Nr. 47 Veranlassung nahm, sein Recept, das er wohl 30 mal mit gutem Erfolge ausgeführt habe, umständlich zu bestätigen, wobei er allerdings gegen Göttling den Verdacht äussert, er habe nur Wiegleb nachgesprochen: „denn diese Arbeit hätte ihm unmöglich können fehlschlagen, weil auch ungeübte Scheidekünstler allhier diese Arbeit mit gutem Erfolg sehr oft machen.“ — Aus der letzteren Bemerkung darf vielleicht der Schluss gezogen werden, dass Scheele öfter junge Pharmaceuten in seiner Apotheke beschäftigte. Doch ist nicht bekannt, dass irgend einer sich jemals solcher Beziehungen zu dem ausgezeichneten Forscher gerühmt hätte.

48) Seit Scheele's Untersuchungen über die Fluorwasserstoffsäure (Nr. 1 und 16) hatte sich auch Achard damit befasst. Dieser um die Entwickelung der Rübenzucker-Industrie hochverdiente Techniker behauptete, dass es sich gar nicht um eine flüchtige Säure des Flusspates handle, sondern nur um eine allgemeine Eigenschaft der Säuren, bei der Destillation mit dem Minerale eine besondere Erde mit sich herüber zu reissen. Es bedarf keiner weitern Ausführung, dass es Scheele leicht wurde, eine so absonderliche Vorstellung in seiner Abhandlung (Nr. 48) zu widerlegen, welche er in Crell's Annalen erscheinen liess, der letzten Veröffentlichung, wie es scheint, welche seiner Feder entstammte.

Sieht man von der Erstlingsarbeit Scheele's über die Weinsäure schon aus den oben, S. 370, dargelegten Gründen ab, so erscheint das Fluor als dasjenige Element, welchem die erste und die letzte der von Scheele veröffentlichten Untersuchungen gegolten haben.

III. Scheele's Lebensgang.

Folgende Schriften sind als Hauptquellen über Scheele's Lebensgang zu bezeichnen:

1) Histoire de la Société royale de Médecine, Années 1784 & 1785. 4°. Paris 1788, p. 83—111. Éloge de Mr. Schéele, lu le 27 Févr. 1787. P. 112—127 (engerer Druck): Notes sur l'éloge de Mr. Schéele: „Les découvertes dont Mr. Schéele a enrichi la Chimie, étant de nature à changer la face de cette science, j'ai pensé qu'il serait utile d'ajouter ici un abrégé de ses travaux. Les personnes instruites en physique et en chimie y trouveront un supplément à l'Eloge de cet académicien. Ces notes sont, en quelque sorte, les pièces justificatives de mes assertions.“

Der nicht genannte Verfasser dieser würdigen Denkrede und der Betrachtungen (Notes) über Scheele's Leistungen ist der ausgezeichnete Arzt und Anatom Félix Vicq d'Azyr, auf dessen Antrieb (1776) hauptsächlich die medicinische Gesellschaft in Paris gegründet und trotz vieler Anfeindungen von Seiten der zunftmässig eifersüchtigen Facultät zu hoher Blüthe gebracht wurde. Vicq d'Azyr, welcher übrigens zu den besten Schriftstellern seiner Zeit gehörte, hielt als ständiger Secretär der Gesellschaft die Lobrede auf ihr Mitglied Scheele. Da dieser Berichte zu Grunde liegen, welche auf persönlicher Bekanntschaft mit Scheele beruhten und die Rede schon innerhalb Jahresfrist nach dessen Tode gehalten wurde, so darf man wohl Vicq d'Azyr's Necrolog als vertrauenswürdig betrachten. — Dass derselbe in der That der Verfasser war, ergibt sich bestimmt aus dem von Guérard geschriebenen Artikel über Scheele in der Biographie universelle, Bd. 41 (Paris, 1825) 90.

2) Biographie Scheele's vom Bergrath von Crell, in dessen Chemischen Annalen für das Jahr 1787. Bd. I. 175—192. Dieselbe ist abgedruckt in Hermbstädt's Ausgabe der Werke Scheele's, Bd. I. (1793) Seite XIX bis XXXII. — Crell, welcher mit Scheele brieflich verkehrt hatte, darf auch als ein sehr gut unterrichteter Erzähler gelten, namentlich da er sich noch von persönlichen Bekannten Scheele's Auskunft verschafft hatte.

3) Åminnelse-Tal, hållit för kongl. Vetenskaps Academien öfver dess framledne Ledamot Herr Carl Vilhelm Scheele, den 14. Oct. 1799 af Carl Gustaf Sjöstén, kongl. Vet. Academiens Vice-Secreterare. Stockholm 1801. 84 Seiten, klein 8°. (Vor der k. Academie der Wissenschaften gehaltene Denkrede auf ihr verstorbenes Mitglied C. W. Scheele.) Die Verspätung dieser vortrefflichen Rede hat zum Theil ihren Grund in dem Hinschiede (1796) des ursprünglich damit beauftragten Professors der Physik Wilke, dessen unvollendete Arbeit Sjöstén benutzt hat. — Ich bin für die Zusendung der Rede dem Bibliothekar der Academie, Herrn Ahlstrand, verpflichtet.

4) In der Stralsundischen Zeitung Nr. 131 und 132, vom 8. und 10. Juni 1873, veröffentlichte der Gymnasialprofessor Dr. W. Rollmann in Stralsund 2 aus dortigen Documenten geschöpfte Notizen über Scheele's Familie. — Für die gütige Beschaffung der Zeitung bin ich dem Bürgermeisteramte Stralsund und dem Verfasser dankbar.

Scheele wurde ausserdem gefeiert bei seiner Bestattung durch den Probst Dr. Theol. C. G. Ahlström in Köping und in biographischen Sammelwerken der schwedischen Literatur, so z. B. auch in J. F. Sacklén, Sveriges Apothekare-Historia ifrån Konung Gustav I. till närvarande Tid. 8°, Nyköping 1833. So viel ich aus einem mir durch Herrn Ditzler besorgten Auszuge ersehe, hat Sacklén wohl nur aus Sjöstén geschöpft.[1]

Unter welchen Umständen sind jene schönen, verdienstlichen Arbeiten ausgeführt worden? Wer war der unermüdliche Forscher und scharfsinnige Beobachter im Leben gewesen?

Die vorstehende Beleuchtung führt eine glänzende Reihe von Thatsachen vor, mit welchen Scheele in der kurzen Spanne eines Vierteljahrhunderts die chemische Wissenschaft bereichert hat. Gleichzeitig mit ihm stand in vorderster Reihe Lavoisier, dem es vergönnt war, einige Jahre länger zu arbeiten als Scheele, so dass Lavoisier gerade noch in den Jahren 1786 bis 1794, nach Scheele's Tode, die grossartigste Thätigkeit entfaltete. Diese war von allem Anfange an von den allerglücklichsten Verhältnissen getragen. Französische Bildung und französische Mode herrschten nahezu unumschränkt, die Wissenschaft Frankreichs, wenigstens „les Sciences" hatten die vollständigste, zahlreichste Schaar ausgezeichnetster Forscher aufzuweisen, welche auf ruhmreicher Vergangenheit fussend, in fortwährendem Wetteifer neue Bahnen eröffneten. Der glänzende Mittelpunkt dieses geistigen Lebens war das reizvolle Paris und in dieser Stadt, welcher er unter den günstigsten Umständen entsprossen war, entfaltete Lavoisier seine reiche Thätigkeit. Durch eine äusserst sorgfältige Erziehung und frühzeitigen Umgang mit den ersten Gelehrten wurde er in die Naturwissenschaften eingeführt und nach den verschiedensten Richtungen mit denselben vertraut gemacht; erst nach und nach vertiefte sich Lavoisier in die Chemie und die physicalische Chemie, fand aber auch reichlich Veranlassung, seine ausgezeichneten Kenntnisse zum unmittelbaren Nutzen der Weltstadt und des ganzen Landes zu verwerthen. Die Gunst seiner beneidenswerthen Lebensstellung fand in Lavoisier's Eifer und vorzüglicher Begabung die schönste Ergänzung, so dass er, nur 21 Jahre alt, schon 1764 seine wissenschaftliche Laufbahn eröffnete und ungehindert, vom Schicksal

1) Während des Druckes beschenkt mich noch Herr C. A. Hermansson in Köping mit einer schön ausgestatteten, bei ihm so eben erschienenen Denkrede (Minnesblad) auf Scheele von Prof. P. T. Cleve in Upsala. 54 S. 8°.



immer neue Förderung empfangend, bis zu seinem allzu frühen Ende fortführen konnte. Nicht nur seine academischen Collegen und die gesamte wissenschaftliche Welt standen seinen Arbeiten bewundernd zur Seite, sondern sogar seine geistvolle Gemalin, die nachmalige Gräfin Rumford, brachte denselben ein ganz aussergewöhnliches Verständnis entgegen. Alle geistigen und materiellen Hülfsmittel der Zeit, wie sie sich damals in unvergleichlicher Fülle in Paris zusammen fanden, standen Lavoisier unbeschränkt zur Verfügung. Gewiss ist es aber auch ein hohes Verdienst, dass derselbe seine glückliche Lage in unverdrossener, gewissenhaftester Arbeit ausnutzte. Für den bedeutenden Umfang seiner wissenschaftlichen Einrichtung spricht anschaulich und ergreifend das Inventar, welches die Schreckensregierung ein halbes Jahr nach Lavoisier's Enthauptung über seinen Nachlass aufnehmen liess.[1]

Wer war nun Scheele, welchem in der Geschichte der Chemie neben dem ungefähr um ein Jahr jüngern Lavoisier unbestritten auch eine Ehrenstelle zukommt? Wie hat das Schicksal ihm, dem nordischen Forscher, beigestanden? — Johann[2] Christian Scheele (oder auch Scheel geschrieben), ein geborener Stralsunder, Bürger ersten Grades, mit Kornhandel und Brauerei beschäftigt, und Margaretha Eleonore Warnekros, ebenfalls aus einer Stralsund angehörigen Familie, waren die Eltern. Carl Wilh. Scheele war das siebente Kind des Ehepaares, gefolgt von noch 2 oder 4 Geschwistern.[3]

1847 hat der Polytechnische Verein in Stralsund auf Veranlassung des Professors Rollmann das von ihm ermittelte Haus Nr. 23 in der dortigen Fährstrasse durch die Inschrift: „Geburtshaus des Chemikers Carl Wilhelm Scheele" und ein Medaillon in Thon mit Scheele's Brustbild kenntlich gemacht.

Letzterer wurde laut dem Taufbuche der St. Nicolaikirche am 21. December 1742 getauft; nach den damaligen Gebräuchen ver-

---

1) Siehe Archiv der Pharmacie 230 (1885) 869.

2) bei Sjösten doch wohl fälschlich Joachim Christian.

3) Rollmann fand im Taufbuche die Namen von 7 Geschwistern Carl Wilhelms und gedenkt noch eines achten Kindes ohne Namen. Vicq d'Azyr erklärt Carl Wilhelm für das siebente Kind unter 11 und Sjöstén gibt 7 Brüder (Carl Wilhelm der fünfte) und 5 Schwestern als Nachkommenschaft von Carl Wilhelms Vater an, ohne deren Namen beizufügen. Die Familie stammt, nach Sjöstén, in gerader Linie von Nicolaus Scheele ab, welcher 1416 „Lieutenant" und einer der Stadtältesten in Hamburg war; sein Bruder Johann bekleidete die Würde eines Bischofs von Lübeck.

mutet der Pastor Herr Wilken, dass Carl Wilhelm am 19.[1] und nicht am 9.[2] December geboren sei, was aber nicht mehr festzustellen ist. Im April 1745 war die Familie gezwungen, das (ursprünglich von der Mutter zugebrachte) Haus zu verlassen, weil Johann Christian Scheele, der Vater, in Concurs fiel. Ein Verwandter verschaffte der bedrängten Familie ein Unterkommen und dem Vater die Mittel zum weiteren Betriebe der Brauerei, was aber wieder mit unbefriedigendem Erfolge geschah. 1747 erhielt der alte Scheele auf sein Gesuch gegen Bürgschaft vom Rathe die Stelle eines Maklers, in welcher ihn 1767 sein Sohn Friedrich Christoph ersetzte, als der Vater erkrankte. Aber noch vor des Vaters Tode (1778) fiel auch Friedrich Christoph, die Stütze der Familie, im Jahre 1776 in Bankerott.

Bei so traurigen Verhältnissen konnte Carl Wilhelm doch wohl kaum einer guten Erziehung und Vorbildung theilhaftig werden. Er besuchte eine Privatschule,[3] in welcher auch Weigel, nachmals Professor der Botanik in Greifswald, unterrichtet wurde, wie dieser an Crell[4] berichtete. Nach Angabe des letztern hätte Scheele später auch das Gymnasium besucht, doch seien seine Fortschritte so gering gewesen,[5] dass seine Eltern ihn zurückzogen, um ihn einem Berufe zuzuführen. Aber nach Rollmann's sorgfältigen Nachforschungen[6] hat Carl Wilhelm Scheele das Gymnasium gar nicht besucht.

Sei dem wie ihm wolle, so nahm sich seiner ein Bekannter der Familie, der Apotheker Bauch in Gotenburg, an. Bei diesem hatte Johann Martin (getauft 16. Februar 1734), der älteste Bruder Carl Wilhelms, in der Lehre gestanden.[7] Nachdem jener 1754 gestorben, lag es nahe, den jüngern Bruder eintreten zu lassen. Der Doctor med.

---

1) diesen Tag nennt Crell, Seite XX, im ersten Bande der Hermbstädt'schen Ausgabe von Scheele's Werken.

2) so Vicq d'Azyr und Sjöstén.

3) des Candidaten Smith, nach Sjöstén, welcher auch angibt, dass der Knabe Carl Wilhelm sich an den Spielen der Geschwister nicht betheiligt, sondern in einer eigenen Welt schaffender und beobachtender Thätigkeit gelebt, auch schon im eilften Jahre eine ausgeprägte Neigung zum Apothekerstande an den Tag gelegt habe. Das Feuer sei ganz besonders Gegenstand seines Sinnens gewesen.

4) l. c. Seite XX.

5) Vicq d'Azyr.

6) Stralsundische Zeitung 10. Juni 1873.

7) Vicq d'Azyr.

Schütte und der Apotheker Cornelius, Hausfreunde der Eltern Carl Wilhelms, liessen diesem eine bezügliche Vorbildung insofern zu Theil werden, als sie ihn in das Lesen der Recepte und in das Verständnis der chemisch-pharmaceutischen Zeichen einführten. Die letztern bemerkte sich Scheele mit rother Tinte eifrig in einem besondern Buche.

Auf Bauch's Vorschlag begann derselbe 1757 in Gotenburg seine Lehrzeit, welche nach damaliger Sitte auf 6 Jahre bemessen war, doch wurde er sehr bald der rein mechanischen Verrichtungen enthoben und in das Laboratorium versetzt. Mit Scheele arbeiteten in der gleichen Apotheke Grünberg, später Apotheker in Stralsund, und C. G. Helling, nachmals Apotheker in Lidköping in Schweden. Diese seine Kollegen geben dem Lehrling Scheele das Zeugnis,[1] dass er ernsthaft und ausserordentlich fleissig gewesen sei, was auch der Lehrherr in Briefen an Scheele's Eltern aussprach. Über die Arbeiten des Berufes habe derselbe im stillen nachgedacht, dabei die Schriften von Lémery, Neumann, Kunckel (ganz besonders das 1716, nach dessen Tode erschienene, Collegium physico-chymicum experimentale seu Laboratorium chymicum) und Stahl zu Rathe gezogen. Georg Ernst Stahl (1660 bis 1734), in Halle und Berlin, war der Hauptvertreter der Phlogistontheorie gewesen; seine Schriften müssen, obschon damals schon nicht mehr neu, einen ganz bedeutenden Eindruck auf Scheele gemacht haben, dessen theoretische Anschauungen sich grösstentheils auf Stahl zurückführen lassen.

Vorzüglich bei Nacht habe Scheele Versuche angestellt; Verweise, welche ihm einmal eine Explosion eintrug, vermochten seinen Eifer nicht abzukühlen. Nach der heute längst veralteten Sitte jener Zeit blieb derselbe nach der Lehrzeit noch fernere 2 Jahre in der gleichen Apotheke in Gotenburg und ging erst 1765 zum Apotheker C. M. Kjellström in Malmö, einem anregenden Manne, der in Stockholm bei dem Hofapotheker Fr. Ziervogel gute Gelegenheit zu seiner Ausbildung gehabt hatte, da letzterer, ein ausgezeichneter Schüler Linné's, auch im Besitze kostbarer Sammlungen war.

In Malmö knüpfte Scheele die Bekanntschaft an mit A. J. Retzius (1742 bis 1821), welcher damals Docent an der benachbarten Universität Lund war und wahrscheinlich fühlte sich Scheele durch diesen, später als „Riesen der Gelehrsamkeit" berühmten Mann nach-

1) Crell, l. c. XXI. Sjöstén l. c. 9.

haltig ermuntert. — Retzius (s. oben S. 370) war von 1777 an Professor der Naturgeschichte und Ökonomie, später auch der Chemie [1] am Carolinischen Institute (Medicinschule) zu Stockholm.

Nachdem er noch einen Besuch in Stralsund gemacht hatte, siedelte Scheele 1767 (nach Crell) 1768 (nach Sjöstén) oder 1769 (Vicq d'Azyr) zu dem Apotheker Stahrenberg, „zum Raben", am grossen Markt in Stockholm über. In der Landeshauptstadt, dem Sitze der Academie, trat nunmehr der bescheidene Pharmaceut endlich in anregendere und wohl auch freiere Verhältnisse ein. Manche seiner später veröffentlichten Versuche stammen aus dieser Zeit, obwohl er hier der Receptur vorstand, und namentlich gehören derselben die oben, S. 370, erwähnte Entdeckung der Weinsäure an, so wie die Aufsätze Nr. 1 und 2, vielleicht auch 3 und 4, so wie eine nicht veröffentlichte Arbeit über Globuli martiales. In Stockholm forschte Scheele auch, zum Theil gemeinschaftlich mit seinem Freunde Retzius, über die Beziehungen des gebrannten Kalkes zu dem Calciumcarbonat. Am 17. August 1768 wurden in der Academie Scheele's „chemische Ergebnisse über Sal Acetosellae" gelesen, aber am 9. November bei Seite gelegt, da Bergman die Erklärung abgegeben hatte, dass die Abhandlung nichts neues biete.

In Stockholm erfreute sich Scheele schon der Bekanntschaft mit Bäck, den Brüdern Bergius, Schultzenheim, zwei Gahn und anderen dortigen Gelehrten. Diese Freunde, nebst Wargentin, Wilke und Bergman nennt Scheele in einem Briefe [2] vom 22. August 1777 als solche, die er mit einer seiner Arbeiten (der Abhandlung Nr. 7 über Luft und Feuer ohne Zweifel) bedacht habe. Welche Anerkennung Scheele's in der Freundschaft mit jenen Männern liegt, ergibt sich schon durch einen Blick auf die Lebensstellungen derselben.

---

1) Vgl. auch Kopp, Geschichte der Chemie II. 129.

2) Das Facsimile dieses Briefes ist auf Veranstaltung des Professors Cleve von der Lithographischen Anstalt des Generalstabes in Stockholm lithographisch vervielfältigt worden; der letztern bin ich für die Zusendung des Briefes dankbar. Er zeigt die gewöhnlichen, nichts weniger als schönen Züge der schnörkelhaften deutschen Schrift, wie sie auch heute noch nicht überwunden ist. Scheele erwähnt seiner Absicht, im October nach Stockholm zu reisen — ohne Zweifel, um in der Academie seinen Sitz einzunehmen; ferner ist in dem Briefe die Rede von einem Firnis, dessen Darstellung Scheele dem Verfertiger „ablauren" wolle. — Wie Herr Ditzler mir meldete, sind die wenigen handschriftlichen Notizen Scheele's, welche die Academie besitzt theils, wie dieser Brief, in deutscher, theils in schwedischer Sprache geschrieben.

Abraham Bäck, vertrauter Freund Linné's, war Präsident des Collegium medicum und königlicher Leibarzt. Peter Jonas Bergius, Assessor jenes Collegiums, Verfasser einer ausgezeichneten Materia medica 1778; sein Bruder Bengt Bergius gelehrter Historiker. Johann Gottlieb Gahn's Bruder Heinrich war ein sehr gesuchter Arzt. Carl Friedrich von Schultzenheim berühmter Chirurg, Generaldirector der Hospitäler. Der Astronom Peter Wilhelm Wargentin war von 1749 bis 1783 Schriftführer der Academie. Johann Carl Wilke trug seit 1759 an der Academie Physik vor und wurde 1784 Schriftführer der erstern.

Im Spätjahre 1770 übernahm Scheele die Leitung des Laboratoriums der grossen Apotheke von Locke in Upsala und hier wurde ihm nun bald das Glück zu Theil, sich mit Thorbjörn Bergman zu befreunden. Dieser vielseitige, ausgezeichnete Mann war 1767 ziemlich unerwartet, doch wie er alsbald bewies, mit gutem Grunde, zum Professor der Chemie gemacht worden; seine gediegene, umfassende, namentlich auch in mathematischer Hinsicht sehr gründliche Vorbildung befähigte Bergman zu Leistungen ersten Ranges in der Chemie.

In Upsala war es Scheele's Principal, welcher Bergman's Laboratorium mit Chemikalien versah, aufgefallen, dass vorsichtig geschmolzener, nicht alkalisch gewordener Salpeter auf Zusatz von Essigsäure rothe Dämpfe ausgab. Johann Gottlieb Gahn, ein ausgezeichneter Mitarbeiter Bergman's und nachmals höchst verdienter Metallurg,[1] durch jenen Apotheker auf die Erscheinung aufmerksam gemacht, wusste sie ebensowenig zu deuten als Bergman selbst. Scheele aber führte dieselbe auf die Bildung einer von der Salpetersäure verschiedenen und schwächeren Säure (NO^2H) zurück, welche zu der Salpetersäure in ähnlicher Beziehung stehe, wie die schweflige Säure zu der Schwefelsäure. Als Bergman durch Gahn von dieser Erklärung hörte, verlangte er Scheele's Bekanntschaft zu machen, worauf dieser zunächst keineswegs bereitwillig einging, indem er sich des Vorfalles mit seinem Aufsatze über Sal Acetosellae erinnerte.

Am 27. Juli 1774 wurde Scheele durch Bergius zum Mitgliede der Academie vorgeschlagen und am 4. Februar 1775[2] gewählt. Begreiflich, dass Scheele's Vater die bezügliche Mittheilung mit der Frage an den Sohn erwiderte, wie viel dieser Ehrenposten eintrage.

---

1) Kopp, Geschichte I. 256 und II. 47.

2) Durchaus nicht am 4. Mai, wie oft angegeben wird.

Nach Überwindung der Bedenken gegen Bergman fand Scheele bei diesem fortdauernd die freundschaftlichste Anregung und Unterstützung; das Laboratorium der Universität stand ihm während seines Aufenthaltes in Upsala offen.[1] Es mag fraglich bleiben, welcher der beiden Forscher dem andern mehr zu verdanken hatte.

Scheele's Aufenthalt in Upsala war jedoch von kurzer Dauer. 1775 starb in Köping (sprich Tschöping), an dem schönen Mälarsee der Apotheker Pohl und Scheele wurde veranlasst, bei der jungen, kinderlosen Witwe Sara Margaretha, geb. Sonneman, als Provisor einzutreten. Er traf dort die Verhältnisse des Geschäftes, namentlich auch das Laboratorium, in erbärmlichem Zustande; letzteres in einem verfallenen Schuppen, der für Ackergeräte bestimmt war. Er selbst wohnte im Gasthause und wurde im Geschäfte nur von einem Lehrlinge unterstützt. Zum Ankaufe der kleinen Apotheke fehlte es ihm an Geld, so dass er im März 1776 sich nach einer anderen Stellung umsah.

In dieser Verlegenheit nahmen sich die schon genannten Freunde Scheele's an, ausserdem auch Linné und Wargentin; bei Alströmer wurde berathen und eine andere Apotheke, in Alingsås in Vorschlag gebracht, auch der Gedanke geäussert, Scheele einen Ruf als „Chemicus regius" nach Stockholm oder eine Anstellung als Director einer Musterbrennerei zu verschaffen. Man dachte ferner daran, Scheele bei d'Alembert in Berlin zu empfehlen, wohin Bergman berufen worden war, aber abgelehnt hatte. Allein Scheele hielt sich nicht für hinlänglich befähigt, wie er einem seiner Brüder schrieb. Auch aus England kam schon jetzt ein Antrag, welcher ein jährliches Einkommen von 300 Pfund in Aussicht stellte.

Aber Scheele war ein eigener Mann; in Köping erklärte man alsbald, keinen andern Apotheker haben zu wollen als ihn, so dass ihm das Privilegium dort übertragen wurde, womit er aber auch die Verpflichtung zur Unterstützung der Witwe Pohl und der Abtragung der Geschäftsschulden übernahm.

So richtete sich denn der inzwischen zu hohem Ansehen gelangte Apotheker Scheele Ende 1776 und Anfang 1777 auf eigene Rechnung ein.

---

1) Crell l. c. XXIII.

Am 29. Oktober 1777 nahm er — zum ersten und zum letzten Male — in Stockholm seinen Platz in der Sitzung der Academie ein und trug seine oben, unter Nr. 8, erwähnte Abhandlung über Mercurius dulcis vor. Der Vorsitzende, sein Freund Bergman, erwiderte in höchst angemessener, anerkennendster Weise und veranlasste am 12. November, bei seinem Abgange, die Academie, Scheele's Forschungen durch einen jährlichen Betrag von 100 Reichsthalern (heute vielleicht 1100 Mark deutscher Währung) zu unterstützen; nach drei Jahren wurde dieser Beitrag auf Lebenszeit gewährt.

Am 11. November 1777 bestand Scheele im königlichen Collegium medicum vor einer grossen Zuhörerschaft mit ausgezeichnetem Erfolge sein Apothekerexamen; man ehrte ihn durch Erlass der vorgeschriebenen Gebühren. Glücklich kehrte er in die Stadt zurück, welche ihm wegen ihrer hübschen Lage in der Nähe von Berg und See, nicht allzu weit von Stockholm, Upsala, Fahlun [1] keine Einsamkeit war; hier begann er nun die ununterbrochene, allzu früh abgebrochene Reihe seiner fleissigen, gehaltvollen Veröffentlichungen.

Seine persönlichen Verhältnisse werden durch einen Bericht beleuchtet, welcher in dem oben, S. 425 genannten, von Vicq d'Azyr verfassten „Éloge de Mr. Schéele" vom 27. Februar 1787 niedergelegt ist. Die Berichterstatter sind „Mr. le Président de Virly, amateur éclairé des Sciences" und der oben, S. 385 angeführte Chemiker d'Elhuyar, welcher bei Bergman studirte. [2] Mit einem Schreiben des letzteren an den Freund Scheele versehen, sprachen de Virly und d'Elhuyar 1782 bei Scheele in Köping vor und trafen ihn, „un jeune homme en tablier", einen jungen (!) Mann mit einer Schürze angethan, in der Apotheke. Während der wahrscheinlich nur wenigen Tage ihres Aufenthaltes in Köping luden die Fremden Scheele jedesmal zum Mittagsmale ein, was derselbe annahm, ohne dafür Dank zu sagen, noch Dank anzunehmen. Aber nach Beendigung der Malzeit kehrte Scheele sofort wieder in sein Geschäft zurück, wohin ihm die beiden Reisenden folgten. Nach

---

1) Hier lebte nun J. G. Gahn, welchen Scheele von Köping aus wohl eben so gut erreichen konnte wie die Freunde in Stockholm und Upsala. Doch werden solche Besuche nicht bestimmt erwähnt.

2) Kopp, Geschichte der Chemie I. 246.

ihrer Erzählung, wie auch nach Sjöstén's Angabe hat Scheele mit gutem Erfolge gearbeitet; er kam den auf dem Geschäfte haftenden Verpflichtungen nach, vermochte auch einer Schwester Unterstützung zu gewähren und erbaute und bewohnte auf dem Marktplatze von Köping eines der hübschesten Häuser.[1] Immerhin meinen de Virly und d'Elhuyar, er habe nur ein geringes, aber ausreichendes Vermögen besessen und von seinem Jahresgewinne, 600 Pfund, 500 auf seine Versuche verwendet.

Von dem Geschäfte war Scheele so sehr in Anspruch genommen, dass er für seine Forschungen auf die Nachtstunden angewiesen war. Sein Laboratorium sah nach dem Berichte eines (nicht genannten) urtheilsfähigen Mannes, der es nach Scheele's Tode sah, vortrefflich aus, während ein Landsmann Scheele's es sehr einfach und nichts weniger als gross fand.[2]

Mit Bergman, Crell, Gadolin, Gahn, Hjelm, Meyer (S. 386), Swen Rinman[3] und andern Fachgenossen stand Scheele in lebhaftem Briefwechsel. Seine Bibliothek hatte Rozier's Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire naturelle et des Arts, so wie Crell's oben, S. 369, erwähnte Annalen aufzuweisen, war aber sonst höchst geringfügig; viele Gelehrte bedachten ihn auch mit ihren Schriften. Aber die hauptsächlichste Anregung schöpfte Scheele doch wohl immer aus seinem eigenen Gedankenkreise. In Mussestunden fand er in guten theologischen Schriften Befriedigung.

Das Ausland ehrte den nordischen Forscher in mehrfacher Weise. Am 20. Mai 1778 nahm ihn die 1773 gestiftete Gesellschaft Naturforschender Freunde zu Berlin zum Mitgliede auf und am 21. März 1784 ebenso die Turiner Academie; in der Sitzung, in welcher zugleich auch Macquer, Professor der Chemie am Jardin des Plantes in Paris, und Bergman aufgenommen wurden, war König Gustav III. von Schweden anwesend. Im August 1785 folgte mit der gleichen Ehrenbezeugung die S. 426 genannte Société royale de Médecine in Paris (hier wurde Scheele Ersatzmann seines kurz zuvor verstorbenen Freundes Bergman), ferner

1) Nach der Abbildung in Cleve's oben erwähntem „Minnesblad“ war es doch sehr bescheiden.

2) Crell XXXI.

3) Ausgezeichneter Metallurg. Kopp, l. c. II. 45, 129; IV, 142.

ebenso die Società italiana in Verona[1] und die Churmainzische Gesellschaft der Wissenschaften in Erfurt. Aber die Ernennungsdocumente der 3 letztgenannten Gesellschaften langten erst nach Scheele's Tode in Köping an.

Nach Crell's Berichterstattern liess Scheele's „äusserliches Ansehen nicht den grossen Geist vermuten, der in der Hülle eingeschlossen war“, auch lebte er äusserst zurückgezogen. Die ruhige Einsamkeit, die er ebenso sehr liebte, wie das schwedische, ihm völlig zur Heimat gewordene Land, hielten ihn fest, als kurz vor seinem Tode der Versuch wiederholt wurde, ihn nach England zu berufen.

Sjöstén schildert Scheele als von kräftigem Körperbau, wenn auch von mässiger Grösse; sein rundes Gesicht von röthlicher Färbung verrieth Blutfülle und bot, von den lebhaften Augen abgesehen, nichts besonderes. Seine Ausdrucksweise war bestimmt, einnehmend und Vertrauen erweckend.

Sonst von guter Gesundheit begann Scheele im Spätjahre 1785 an Hüftschmerzen zu leiden, denen sich bald Fieber, Anschwellung der Augenlider und allgemeine Schmerzen beigesellten, welche wahrscheinlich als Symptome eines Nierenleidens zu deuten sind. Im Jahre 1786 schwollen ihm auch die Hände und besonders die Fingerspitzen in heftiger Weise an, worunter er auch gemütlich sehr gelitten zu haben scheint. Dennoch sandte er am 16. Februar die schöne Arbeit über das Galläpfelsalz (oben, S. 423, Nr. 44) an die Academie und stellte noch am 12. März für den Sommer die Fortsetzung seiner Versuche über Salpetersäure (Nr. 45, S. 424 oben) in Aussicht.

---

1) Bekannter unter dem Namen Società dei Quaranta, weil dieser im Jahre 1782 für Mathematik und Naturwissenschaften gegründete Verein statutengemäs nur 40 ordentliche, italienische Mitglieder zählte; 1786 waren darunter z. B. Lagrange, Scarpa, Spallanzani, Volta, Fontana und in der Liste der auswärtigen, auf die Zahl 12 beschränkten Mitglieder standen in jenem Jahre Achard (oben, S. 425 genannt), Bonnet in Genf, Graf von Born in Wien, Buffon, Franklin, Pallas, Priestley. Scheele war also hier in guter Gesellschaft.

Nachdem die Società italiana nach Modena übergesiedelt war, verlegte sie ihren Sitz später nach Rom, wo ihr heute z. B. angehören: Cannizzaro, Cossa, Schiapparelli, Scacchi und von auswärtigen Gelehrten unter andern Clausius, Helmholtz, Owen, Weierstrass, Dana, Hermite, A. W. Hofmann, Tyndall, Airy, Thomson.

(Gütige Auskunft meines Freundes Dr. Torquato Gigli in Pavia.)

Doch fand er sich im März 1786 bewogen, die Zukunft der Witwe seines Vorgängers durch ein förmliches Eheversprechen für alle Fälle sicher zu stellen.

Eine Hautkrankheit, Phthiriasis, nach Sjöstén, mit welcher er von seinem Lehrlinge angesteckt wurde, versetzte Scheele in einen wochenlang andauernden Schweiss und schliesslich stellte sich Atmungsnot, Husten, Appetitlosigkeit ein. In den 3 letzten Tagen setzte er die Witwe Pohl, mit der er sich nun trauen liess, zu seiner Erbin ein. Einem Freunde, der ihm von der Hoffnungslosigkeit seines Zustandes gesprochen hatte, antwortete Scheele mit dem Ausrufe: „Allmächtiger! Also ist die Hülfe so nahe, Herr, hier bin ich! „Preis sei dir, der stets seine Hand über mich gehalten und mich „wunderbar zum Grabe führt.“ Am 21. Mai 1786 des Vormittags 11½ Uhr schloss sich dieses der Wissenschaft und treuer, selbstloser Pflichterfüllung geweihte Leben.

1827 wurde in der Kirche zu Köping ein Medaillon in weissem Marmor mit Scheele's Bild angebracht.[1] Umschrift: „Carolus Wilhelm Scheele, natus 9. Dec. 1742, denatus 21. Maji 1786. Ingenio stat sine morte decus“ und gleichzeitig liess „Svenska Akademin“ (nicht die köngl. Akademie der Wissenschaften) die unten, S. 439 unter Nr. 7 erwähnte Medaille auf Scheele prägen. Bischof Dr. F. M. Franzen hielt eine in den Abhandlungen der genannten Academie, 12. Decbr. 1829, gedruckte, sehr kurze Rede auf Scheele, welcher das Bild der Medaille beiliegt.

Folgende Bildnisse Scheele's habe ich vor mir:

1) Ein allerliebstes Brustbild mit leuchtenden Augen und reichem, an den Seiten herabwallendem Haupthaar, das Kinn, steif umrahmt von der riesigen weissen Halsbinde der Zopfzeit, aus der weissen hoch ansteigenden Weste hervortretend. Dieses Bildchen, 53 Millimeter in grösserem Durchmesser, ist photographirt nach einem farbigen, auf Elfenbein gemalten Original von ovaler Form. Das letztere war, nebst einer Locke Scheele's im Besitze eines Fräulein A. Brüggemann. Jetzt ist der Maler Herr Brüggemann in Berlin, ein Verwandter Scheele's, Eigentümer des Elfenbeinmedaillons und hat danach eine ungefähr lebensgrosse Copie angefertigt, welche verkäuflich ist. — Leider ist das Elfenbeinmedaillon weder mit einer

---

1) Abbildung in Cleve's oben erwähntem „Minnesblad“. — Scheele's Grab ist nicht mehr nachzuweisen (Cleve).

Inschrift, noch mit einer Jahreszahl versehen; es stellt einen jungen Mann vor, dessen höchst einnehmende Züge, „en face“ freilich nicht gerade mit dem diesen Zeilen beigegebenen Profil Scheele's verglichen werden können. — Derselbe war 29 Jahre alt, als er seine erste Abhandlung veröffentlichte; das fragliche Elfenbeinbild muss wohl in eine frühere Zeit fallen, wo Scheele sicherlich noch nicht in weiteren Kreisen bekannt war. Doch kann es wohl kaum vor seiner Übersiedelung nach Schweden, wo er erst ungefähr 16 Jahre alt war, gemalt worden sein. — Herr Prof. Rollmann hatte die Aufmerksamkeit, mir seine photographische Copie des Elfenbeinmedaillons vorzulegen.

2) Ein Medaillon mit Kopf in schönem Holzstiche gab vor ungefähr 12 Jahren mit einer sehr kurzen Biographie die beliebte Stockholmer Zeitschrift „Familjejournal“. Dieses mir durch die freundlichen Bemühungen des Herrn Aschan zugegangene Bild habe ich von einem tüchtigen Künstler in Strassburg copiren lassen, um es lithographirt zur Jahrhundertfeier von Scheele's Todestag dieser Notiz beilegen zu können. Leider weiss die Redaktion des Familjejournals nicht anzugeben, woher das Bild stammt; offenbar stellt es Scheele in den besten Jahren dar. Es scheint sehr nahe übereinzustimmen mit dem Bilde Scheele's auf der äusseren Wand des „Jermkontorets“ (Eisencomptoir) neben Karl's XIII. Platz in Stockholm.

3) Man hält dort dafür, dass die grösste Aehnlichkeit einem von Professor Göthe modellirten Kopfe zukomme, welches die Apotheker-Societät in Stockholm besitzt. Nach der Photographie des schönen Medaillons zu schliessen, scheint mir dieses Bild von hoher künstlerischer Vollendung.[1] Ein Zug um den Mundwinkel verleiht dem Profil den Ausdruck einer gewissen Müdigkeit, wenn ich so sagen soll, auch zeigt es einen bei den andern Bildern nicht vorkommenden Anflug von Backenbart am Ohr. Sonst stimmt es sehr gut mit dem Bilde Nr. 2 überein, sieht aber nach rechts.

4) Nach den für mich durch Hrn. Ditzler eingezogenen Erkundigungen sind sämtliche Bilder Scheele's (das in Schweden wie ich vermute unbekannte Elfenbeinmedaillon ausgenommen) erst nach

1) Ich bin im Stande, sehr schöne Photographien dieses Kunstwerkes in Cabinetformat, 17 auf 11 cm, zu ungefähr 5 Mark, besorgen zu lassen, sofern mir bezügliche Wünsche recht bald zugehen.

seinem Ableben aus der Erinnerung entworfen worden. Daher dürfte wohl die schon im Jahre 1789 von J. G. Wikman auf Veranlassung der kgl. Academie der Wissenschaften in Stockholm gravirte silberne Medaille am meisten Beachtung verdienen. Dieser Kopf sieht dem Bilde Nr. 3 sehr ähnlich, doch ist ihm meines Erachtens noch mehr der Ausdruck der Mattigkeit eigen; das ebenfalls nach rechts schauende Profil zeigt von Nase und Mund abgehende Falten. Der Durchmesser der Medaille beträgt 35,6 Millimeter; die Umschrift lautet: Carolus Wilh. Scheele Chemicus; darunter in kleiner Schrift: J. G. Wikman. Die Rückseite zeigt einen kugelförmigen (gläsernen?) Pokal auf zierlichem Fusse, umgeben von Feuergarben („Feuerluft"), welche sonderbarer Weise dem Pokale zustrahlen. Am Fusse desselben links ein kleiner Ofen mit Retorte, welche vom Feuer umspielt wird, während dem abwärts gerichteten Schnabel eine Blase zum Aufsammeln von Gas (siehe oben, S. 374) vorgebunden ist. Daneben ein Tiegelchen und eine Feuerzange; rechts von dem Pokale endlich 3 sehr kleine Flaschen. Umschrift: Ingenio stat sine morte decus. Unter dem Pokale in besonderem Abschnitte: Socio praematura morte erepto R. Ac. Sc. St.

Da das Medaillon in der Kirche zu Köping jene Umschrift ebenfalls trägt, so ist zu vermuten, dass es dem Bilde Nr. 4 nachgebildet ist.

6) Das an Scheele's Geburtshause angebrachte Bild, wovon mir Professor Rollmann eine Copie zugesandt hatte, ist nach einem Relief entworfen, welches an dem Industriepalaste in Paris (in Cours-la-Reine) angebracht ist. Von dort hat Prof. von Feilitzsch eine Copie nach Greifswald gebracht, welche dann von March in Charlottenburg in Thon geformt worden ist. — Leider kann ich mich des Bildes, wie es in Paris zu sehen ist, nicht mehr genau genug erinnern; mir scheint die Photographie des Bildes, das jetzt am Geburtshause steht, nahezu mit dem Kopfe Nr. 5 übereinzustimmen.

7) Im Jahre 1827 beging die Svenska (Schwedische) Academie in Stockholm den Tag, an welchem Scheele vor 50 Jahren als Mitglied in der kgl. Academie der Wissenschaften erschienen war (vergl. oben, S. 432 und 433) durch die Prägung einer silbernen Denkmünze von 32 Millimeter. Die Vorderseite wiederholt so ziemlich das Bild der Medaille Nr. 5; die ein wenig anders geformten Nasenflügel, sowie die abgeschwächten Falten geben diesem Bilde einen entschieden weniger edeln Ausdruck. Der Graveur G. A. Enegren hat

sich nur mit dem Buchstaben E. verewigt. Auf der Rückseite erscheint, in guter Ausführung Hermes Trismegistos,[1] welcher den Schleier eines grössern, verschleierten Isisbildes, Symbol der Natur, hebt. Umschrift: Naturae sacra orgia movit. Unten: Natus 1742, Denat. 1786.

Die beiden, in der Münze zu Stockholm geprägten Medaillen, Nr. 5 und 6, sind dort zu sehen in der königl. Münzsammlung, sowie in der Silbersammlung der Bank.

8) Seiner eben erscheinenden Erinnerungsschrift: „Carl Wilhelm Scheele, ett Minnesblad på hundrade årsdagen af hans död", Köping, bei Hermansson, hat Professor P. T. Cleve in Upsala ein ansprechendes Brustbild des gefeierten Chemikers beigegeben, welches der Apotheker Arbman in Köping beschafft hat. Dasselbe scheint mir wohl vereinbar mit dem Profile Nr. 2, welches meinem Aufsatze hier beiliegt.

Die schwedischen Forscher mögen nun endgültig den Werth der verschiedenen Bilder Scheele's bestimmen.

Jetzt bemüht sich, schon seit 1874, ein Ausschuss schwedischer Gelehrter um die Errichtung von Denkmälern Scheele's in Stockholm und in Köping; eine von Professor Börjesson modellirte Skizze zu einer Bildsäule ist bereits in der Academie ausgestellt. Der Künstler hat dazu den auf dem Medaillon Nr. 3 so schön ausgeführten Kopf benutzt; Photographieen dieses Modelles sind schon jetzt von dem Hof-Photographen Johannes Jaeger, Fredsgatan Nr. 13, in Stockholm zu ungefähr 7 Mark zu erhalten.[2]

Auch für Stralsund ist durch Prof. Rollmann die Aufstellung eines würdigen Scheele-Denkmales in Anregung gebracht.

---

1) Der „dreifach grösste", der Gelehrte im Kreise der mythologischen Vorstellungen, entsprechend dem altägyptischen Thoth; der Beiname Trismegistos wurde erst am Ausgange des Altertums üblich, früher war Hermes nur der zweifach grösste. Ob darunter eine bestimmte, für die Entwickelung der Alchemie bedeutungsvolle Persönlichkeit zu verstehen sei, ist unter anderen auch von Hermann Kopp, Beiträge zur Geschichte der Chemie 1869. 369, 381, erörtert worden. — Vergl. ferner Pietschmann, Hermes Trismegistos, Leipzig 1875, p. 35 und 47.

2) Die Skizze, welche Cleve seinem oben erwähnten „Minnesblad" beigelegt hat, gibt davon keine genügende Vorstellung.



IV. Schluss.

Lavoisier, ein Jahr jünger als Scheele, überlebte letzteren um 8 Jahre; diese beiden grössten Chemiker des vorigen Jahrhunderts waren Altersgenossen, aber Lavoisier's wissenschaftliche Thätigkeit erstreckte sich (siehe oben, S. 427) auf 30 Jahre, während die Ungunst des Schicksals Scheele's Arbeitszeit auf nur halb so viel beschränkte.

Wenn es gerecht und billig ist, bei der Beurteilung der Leistungen eines Mannes auch den äusseren Umständen Rechnung zu tragen, so fällt schon dieser Unterschied schwer in die Wageschale; durch seine Lebensstellung war Scheele sehr im Nachtheile. Man mag ja wohl einräumen, dass die Einsamkeit in dem stillen, schön gelegenen schwedischen Landstädtchen zum Nachdenken und zu geduldiger Arbeit vorzüglich geeignet gewesen seien, in gewisser Hinsicht besser als das geräuschvolle Treiben der französischen Hauptstadt und die zahlreichen Ansprüche der hochgebildeten Gesellschaft, der Familie, des mächtigen Staates, der Corporationen, welchen allen Lavoisier gerecht werden musste. Aber welche Summe von Anregung schöpfte dieser aus dem persönlichen Umgange mit allen den Gelehrten, welche dauernd oder vorübergehend in Paris lebten, wie mächtige Antriebe ergaben sich von selbst aus der Theilnahme an einem hoch entwickelten Staatsleben! Scheele konnte nur mit den wenig zahlreichen Fachmännern in der nicht allzu weit entfernten Universitätsstadt Upsala und mit den Akademikern in Stockholm persönlich verkehren. Unter allen diesen stand ihm eigentlich nur Bergman nahe und nur dieser scheint wohl bedeutend genug gewesen zu sein, um tiefern Einfluss auf Scheele auszuüben. Doch wird es richtiger sein, den gegenseitigen Einfluss dieser beiden Forscher als gleich vortheilhaft für jeden der beiden Freunde zu schätzen.[1] Bergman stand vermöge seiner academischen Thätigkeit mehr im Vordergrunde und die Fortschritte, welche er in der analytischen Chemie anbahnte, waren ausgezeichnet geeignet, seinen Ruf rasch in die weitesten Kreise zu tragen. Durch Scheele's Arbeiten wurde der Chemie eine höchst bedeutende Erweiterung ihres geistigen Besitzes nach mehrfacher Richtung zu Theil, aber diese Entdeckungen auf sehr verschiedenen Gebieten der Wissenschaft liessen

1) Vergl. auch Kopp, Geschichte der Chemie II (1843) 245—264, so wie dessen „Entwickelung der Chemie in der neueren Zeit“ 1871, S. 82.

sich nicht zu einem System zusammenfassen. Wohl darf man also Scheele's Verdienste zum mindesten mit denen Bergman's in gleiche Linie stellen. Die beiden scandinavischen Forscher blieben entschiedene Anhänger der alten Phlogistontheorie Stahl's, obwohl sich gerade aus Scheele's Arbeiten eine Fülle von Anhaltspuncten zur Überwindung derselben hätte entnehmen lassen.

Aber es blieb dem grossen französischen Chemiker vorbehalten, das Hirngespinst des Phlogiston mit Hülfe der Wage zu vernichten; dieses wichtigsten Instrumentes bediente sich auch Bergman schon einigermassen, weit weniger aber Scheele. Lavoisier setzte die richtige Erkenntnis der Gewichtsverhältnisse an die Stelle der Phlogistontheorie, umgeben von den ersten Physikern und Mathematikern seines Zeitalters und auch selbst in diese Wissenschaften eingeweiht, musste er sehr bald die Haltlosigkeit jener Lehre einsehen. 1768 begann Lavoisier sich ganz vorzugsweise mit chemischen Forschungen zu beschäftigen, aber erst in Scheele's letztem Lebensjahre durfte der Sieg der neuen Ansichten über die Verbrennung als endgültig betrachtet werden, obwohl er schon lange und sicher vorbereitet gewesen war. Kein Wunder, dass Scheele, welcher in seiner Arbeit über Luft und Feuer (Nr. 7) die hier in Frage kommenden Erscheinungen ganz vom Standpunkte der Phlogistontheorie betrachtet hatte, an seinem Lebensende nicht mehr darauf zurückkam. Gewiss würde dieses unvermeidlich gewesen sein, wäre er nicht allzufrüh aus dem Leben geschieden.

Lavoisier hat die neuere Chemie durch die Einführung der quantitativen Untersuchungen begründet und steht dadurch hoch über allen andern gleichzeitigen Genossen der chemischen Forschung. Er verstand es, mit weitem Blicke Gesetze aufzufinden, durch welche die chemischen Erscheinungen beherrscht werden. In anderer Weise hat Scheele, man möchte beinahe sagen, das ganze unermessliche Gebiet der Chemie durchwandert und erweitert. Seine Entdeckungen sind zahlreicher als diejenigen irgend eines seiner Zeitgenossen und dabei von einer Manigfaltigkeit, welche von keinem Chemiker des nächsten Jahrzehnts erreicht wurde; erst die Forscher unseres Jahrhunderts haben eine ähnliche Vielseitigkeit entwickelt. Nicht nur neue Elemente hat Scheele entdeckt, oder sie doch in der Eigentümlichkeit ihrer Verbindungen erkannt, sondern namentlich auch dasjenige Gebiet der Chemie, welches heute am eifrigsten und erfolgreichsten bebaut wird, mit grossem Glück betreten. Keiner seiner

Vorgänger und auch keiner der zunächst nach ihm auftretenden Chemiker hat so viele und so wichtige Verbindungen der organischen Chemie entdeckt; er mag füglich als einer der verdienstvollsten Begründer dieses Gebietes bezeichnet werden. Übertrifft Scheele in dieser Hinsicht bei weitem seinen grossen Zeitgenossen Lavoisier, so strahlt doch auch hier wieder die Überlegenheit des letzteren in hellem Glanze, indem er Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als die Bestandtheile einer Anzahl „organischer" Verbindungen erkannte. Und bezeichnend genug versuchte Lavoisier auch schon die Quantität jener Elemente, z. B. im Alkohol, in den Ölen, in Wachs und Zucker auszumitteln.

Um diese beiden grossen Forscher in aller Kürze zu charakterisiren, könnte man eigentlich als inhaltsschwere Thatsachen hervorheben, dass Lavoisier die Bedeutung des Sauerstoffs auseinandergesetzt und Scheele das Chlor entdeckt, dass jener zuerst Elementaranalysen organischer Verbindungen unternommen, der letztere aber die Milchsäure, Cyanwasserstoff, Glycerin, Oxalsäure, die Fruchtsäuren, die Gallussäure entdeckt und den Essigsäure-Aethylester zerlegt hat.

Die Arbeiten Lavoisier's und Scheele's ergänzen sich demnach, darf man wohl sagen, kurz vor dem Schlusse ihres Jahrhunderts in segensreicher Weise. Jeder dieser grossen Forscher hat seine Pflicht gethan, der erstere hat sein Leben der Wissenschaft gewidmet unbeirrt von den Zerstreuungen und manigfachen zeitraubenden Verpflichtungen, welche das ruhelose Leben und Treiben in einem grossen, glanzvollen Mittelpuncte auferlegt und für weniger gediegene Naturen zu einer gefährlichen Klippe gestaltet. Und nicht minder bewunderungswürdig hat Scheele in sich und den äusserst bescheidenen Umgebungen, in welchen er sein Leben zubrachte, doch die nachhaltige Kraft gefunden, welche ihn zu grossen Leistungen befähigte.

Mögen diese Blätter dazu dienen, die dankbare Erinnerung an den verdienstvollsten aller Apotheker aufzufrischen an dem Tage, der vor einem Jahrhundert seinem erfolgreichen Streben den allzu frühen Abschluss brachte. Wie treu und rein auch sein Wirken war, der nüchterne Norden kann ihn nicht unter die Zahl der Heiligen versetzen, aber überall wo die allumfassende Chemie gepflegt wird, nennt die Legion ihrer Arbeiter heute Scheele's Namen mit den diesen Zeilen zu Grunde liegenden Gefühlen.

Wie schon zum Theil im Verlaufe obiger Darstellung erwähnt, bin ich für gütige Unterstützung den nachgenannten Herren zu Danke verpflichtet, nämlich den finländischen Apothekern Karl Aschan in Lovisa, Franz Ditzler in Björneborg, Hugo Lojander zur Zeit in Strassburg; ferner den Herren Ahlstrand, Bibliothekar der Academie in Stockholm, Prof. Fristedt in Upsala, Prof. Dr. N. P. Hamberg in Stockholm, Control-Director Bl. Lindmann ebendort, Prof. Dr. Rollmann in Stralsund, Prof. Ed. Schär in Zürich, Apotheker Wagner in Stralsund.

Ueber eine einfache Darstellungsweise des Liquor Aluminii acetici.

Von G. Vulpius.

In dem vortrefflichen und erschöpfenden Berichte, welchen Poleck im Jahrgange 1882 des „Archivs der Pharmacie" über die Commissionsarbeiten erstattet hat, welche der Aufnahme des Liquor Aluminii acetici in die neueste deutsche Pharmakopöe vorausgegangen sind, geschieht u. A. auch der Thonerdepräparate des Apothekers Athenstädt Erwähnung, indem bemerkt ist, dass der letztere dem Verfasser einen Liquor Aluminii acetici zugesandt habe, welcher allen Anforderungen an ein normales Präparat genügte, übrigens bei der Analyse etwas mehr Aluminium ergab, als dem Zweidrittelacetat entsprechen würde. Da jedoch die Bereitung dieses Liquors von einem unlöslichen basischen Aluminiumacetat ausging, dessen Herstellung Athenstädt sich selbst vorbehielt, so glaubte Poleck schon aus diesem Grunde von einer Berücksichtigung desselben bei Aufstellung einer officiellen Darstellungsvorschrift absehen zu müssen. Beiläufig mag hier bemerkt sein, was Poleck in jenem Berichte nicht mittheilt, dass das erwähnte basische und für sich in Wasser nicht lösliche Aluminiumacetat in der Weise zu Liquor Aluminii acetici verarbeitet, also in Lösung gebracht wurde, dass man dasselbe mit schwefelsäurehaltigem Wasser in der Wärme behandelte und die Schwefelsäure alsdann wieder als Gyps beseitigte.

Schon im verflossenen Jahre lief durch die pharmaceutischen Fachblätter die Notiz, dass es Athenstädt gelungen sei, nunmehr auch eine lösliche Modification der zweidrittelessigsauren Thonerde

in krystallinischer Form herzustellen. Mag nun auch vorläufig die Bereitungsvorschrift des officinellen Liquor Aluminii acetici Geltung und Berechtigung haben, so darf man doch nicht vergessen, dass bei deren Abfassung, wie aus dem Berichte über die Vorarbeiten ersichtlich, auch der Fall einer innerlichen Anwendung dieses Präparates ins Auge gefasst und deshalb an die Reinheit der Darstellungsmaterialien, speciell des Calciumcarbonates, Anforderungen gestellt wurden, welche der überwiegend, ja fast ausschliesslich äusserliche Gebrauch des Mittels kaum rechtfertigt, und die neben der nicht ganz mühelosen und einfachen Arbeit es verschuldet haben, dass die Preislisten der Chemikalienhandlungen den officinellen Liquor Aluminii acetici etwa zu Mk. 1,70 — 1,90 pro Kilo notiren. Mag dieser Ansatz auch durch den Arzneitaxpreis von Mk. 4,25 — 5,50 seine reichliche Deckung finden, so fragt es sich doch auf der anderen Seite sehr, ob nicht ein viel billigerer Preis der Aluminiumacetatlösung dringend zu wünschen wäre in allen den zahlreichen Fällen, wo grosse Mengen derselben zur Verwendung kommen müssen und wo jetzt der Arzt aus Sparsamkeitsrücksichten bei der überwiegenden Mehrzahl seiner Patienten auf dieses Mittel zu verzichten gezwungen ist.

Diese Erwägung einerseits und auf der anderen Seite die Thatsache, dass der Sublimat die Thonerde bei der antiseptischen Wundbehandlung nicht in gleichem Maasse wie das Phenol in den Hintergrund zu drängen vermocht hat, liessen er wünschenswerth erscheinen, das neue Athenstädt'sche Aluminium subaceticum solubile näher kennen zu lernen und auf seine Verwendbarkeit zu Liquor Aluminii acetici zu prüfen, um so mehr, als schon Hager in seinem Commentar zur jüngsten deutschen Pharmakopöe Athenstädt als denjenigen bezeichnet, welcher zuerst eine gute Methode zur Bereitung jenes Liquor angegeben habe.

Das neue Aluminium subaceticum solubile nun bildet weissliche, durchscheinende krystallinische Krusten von kaum merklichem Geruche nach Essigsäure und schwach süsslich salzigem, etwas schrumpfendem Geschmack. Dasselbe löst sich, was die Hauptsache ist, in kaltem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit auf und zwar um so rascher, je häufiger agitirt wird. Um ein Gelatiniren der Lösung beim Aufbewahren zu verhindern, wird etwa 1 Procent Essigsäure zugesetzt.

Zur Erzielung einer in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung mit dem officinellen Liquor Aluminii acetici nahezu vollständig übereinstimmenden Lösung werden 150 Theile des Aluminium

subaceticum solubile mit 810 Theilen Wasser und 40 Theilen Acidum aceticum dilutum unter häufigem Bewegen bis zur erfolgten Auflösung in Berührung gelassen, die resultirende klare Flüssigkeit einige Tage in Kellertemperatur der Ruhe überlassen und dann entweder filtrirt oder nur decantirt, was auch vollkommen genügt, da das entstandene geringe Ausscheidungsproduct sich so fest und dicht am Boden des Gefässes ablagert, dass die helle Flüssigkeit bis auf den letzten Tropfen klar abgegossen werden kann, während bekanntlich bei verschiedenen anderen Darstellungsmethoden gerade das Gegentheil der Fall ist.

Der so in einfachster Weise hergestellte Liquor Aluminii acetici bildet eine klare farblose Flüssigkeit von 1,046 specifischem Gewicht, welche in Geruch und Geschmack mit dem zur Herstellung benutzten Subacetat übereinstimmt und sich als völlig eisenfrei erweist. Im Wasserbade erwärmt coagulirt sie und zwar schon ohne den von der Pharmakopöe vorgesehenen Zusatz von 2 Procent Kaliumsulfat. Es hängt dieses damit zusammen, dass der Liquor etwa 0,15 Procent Natriumsulfat enthält, herrührend von einem entsprechenden Gehalt des Aluminiumsubacetats an jenem Sulfate. Natürlich erfolgt die Coagulation auch dann, wenn die von der Pharmakopöe bezeichnete Menge Kaliumsulfat vor dem Erwärmen zugesetzt wurde, und es geht in diesem Falle die gallertartige Masse nach dem Erkalten wieder in eine völlig klare Flüssigkeit über, während dieselbe getrübt erscheint, wenn der Zusatz von Kaliumsulfat unterbleibt. Durch Schwefelwasserstoffwasser wird der Liquor nicht verändert und mit seinem doppelten Volumen Weingeist gemischt trübt er sich erheblich weniger, als der nach Vorschrift der Pharmakopöe bereitete, weil er von Gyps vollständig frei ist. Mit der doppelten Wassermenge gemischt und mit etwas Phenolphtaleïnlösung versetzt verbrauchen 10 g des Liquor bis zur eintretenden Röthung 9,75 ccm Normalkalilösung. Die gleiche Menge Liquor liefert, mit Ammoniak gefällt, 0,26 g geglühte Thonerde.

Hiernach unterscheidet sich der in dieser abgekürzten Weise durch einfaches Lösen von Aluminium subaceticum in mit Essigsäure angesäuertem Wasser gewonnene Liquor von dem officinellen nur durch jenen minimalen Gehalt an Natriumsulfat, welcher scheinbare und bei der Anwendung überhaupt nicht in Betracht kommende Nachtheil durch die völlige Abwesenheit von Calciumsulfat, von welchem der officinelle Liquor nicht frei ist, reichlich aufgewogen wird.

Was endlich die Haltbarkeit der aus Subacetat hergestellten Lösung betrifft, so steht dieselbe hinter derjenigen des officinellen Liquor, wenn bei kühler, also bei einer unter 20° liegenden Temperatur aufbewahrt wird, in keiner Weise nach. Nach dreimonatlicher Aufbewahrung konnte, abgesehen von der oben erwähnten, in den ersten Tagen erfolgten und durch Abgiessen beseitigten geringfügigen Ausscheidung keine weitere mehr beobachtet werden. Ein Einfluss des diffusen Lichtes auf die Haltbarkeit liess sich nicht nachweisen. Eine absolute Haltbarkeit besitzen übrigens Lösungen von essigsaurer Thonerde überhaupt nicht, mögen dieselben bereitet sein, wie sie wollen. Auch der officinelle Liquor setzt bei jahrelangem Aufbewahren im Keller, also unter den günstigsten Verhältnissen, an den Wandungen des Glases unlösliche, durchscheinende Schichten ab, welche wohl aus basischerem Salze bestehen.

Unter solchen Umständen dürfte also einer Verwendung des Aluminium subaceticum solubile zur Bereitung von Liquor Aluminii acetici kaum etwas im Wege stehen. Man wird nur darauf achten müssen, das zur Bereitung des letzteren bezogene Präparat nicht zu alt werden zu lassen und vor allen Dingen es in kühlen Räumen in gut schliessenden Blech- oder Glasgefässen aufzubewahren, da es sonst in Folge theilweisen, an der Oberfläche stattfindenden Uebergangs in die eingangs erwähnte unlösliche Modification das Subacetats sich nicht mehr ganz klar in Wasser löst.

Es bliebe nun noch die ökonomische Seite der Verwendung des Subacetats zu erörtern und zwar zunächst für den Fall geringeren Bedarfes. Die Firma Athenstädt und Redeker in Hemelingen bei Bremen lässt sich bei direktem Bezug für ein 4,5 Kilo Subacetat enthaltendes Postkistchen Mk. 7,45 bezahlen. Unter Zugrundelegung dieses Preises, sowie eines solchen von Mk. 0,75 für 1 Kilo Acidum aceticum dilutum betragen die Herstellungskosten von 1 Kilo Liquor Aluminii subacetici 26 Pfennig, während sich dieselben beim Grossbezug der Darstellungsmaterialien auf 20 Pfennig ermässigen, so dass ein so bereiteter Liquor Aluminii acetici bei der Apotheke auf ärztliche Anordnung zu 1 Mk. pro Kilo berechnet noch einen Nutzen abwürfe, welcher um so eher als ein ausreichender gelten dürfte, als die Herstellung des Präparates in der oben angegebenen Weise die denkbar einfachste und von einem Aufwande an Zeit und Mühe dabei kaum die Rede ist.

In dem Kampfe der Apotheken gegen die immer weiter wuchernden Detaildrogengeschäfte gibt es aber keinen werthvolleren Bundesgenossen, als Mittel und Wege, welche in den Stand setzen, Gutes dem Publikum zu einem billigen Preise zu liefern, und ein solches Mittel scheint eben in dem concreten Falle jenes in den Handel gebrachte lösliche Aluminiumsubacetat zu sein.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Ueber Cholsäure berichtet F. Mylius. — Dieselbe wurde zuerst von Strecker rein erhalten, der ihr die Formel $C^{24}H^{40}O^5$ gab. Sie krystallisirt aus Alkohol mit glänzenden Octaëdern und Tetraëdern mit 1 Mol. Krystallalkohol und nicht, wie bisher angenommen wurde, mit $2^1/_2$ Mol. H^2O. Beim Kochen derselben mit Wasser erhält man ein weisses Krystallpulver von wasserfreier Cholsäure. Bei der Krystallisation aus der verdünnten Essigsäure erhält man die Cholsäure in prismatischen Krystallen der Formel $C^{24}H^{40}O^5 + H^2O$.

Die Additionsfähigkeit der Cholsäure beschränkt sich nicht auf den Aethylalkohol, vielmehr werden auch andere Alkohole durch dieselbe gebunden; so z. B. krystallisirt sie aus Allylalkohol in der Formel $C^{24}H^{40}O^5 + C^3H^6O$ u. s. w. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 369.*)

Eine dem Benzidin isomere Base erhielt A. Bernthsen beim Durchleiten von Anilindampf durch glühende Röhren. Diese, Isobenzidin genannte Base von der Formel $C^{12}H^{12}N^2$ ist dem Benzidin sehr ähnlich, unterscheidet sich aber in ihren Reactionen entschieden von letzterem. Verdünntes Chlorwasser z. B. bewirkt eine graue, dann graubraune Färbung und beim Stehen einen braunen Niederschlag, während beim Benzidin dies Reagens eine prachtvoll blaue, dann blaugrüne und darauf rothe Lösung bewirkt und die erstere Färbung schon auf den Zusatz des ersten Tropfens eintritt. Concentrirte Salpetersäure färbt das Isobenzidin, ohne es erheblich zu lösen, dunkelgrünschwarz, während Benzidin gelb mit weisslicher Ausscheidung gelöst wird. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 420.*)

Versuche zur Synthese des Coniin stellte A. Ladenburg an. — Durch Einwirkung von Paraldehyd auf α-Picolin und Reduction des Reactionsproductes, Abscheidung der darin vorhandenen Base als Jodcadmiumdoppelsalz gelangte Ladenburg zu einer Base von der Zusammensetzung des Coniins. Das Jodcadmiumsalz derselben zeigte die Zusammensetzung $(C^8H^{17}NHJ)^2CdJ^2$, die regenerirte Base hatte bezüglich des Geruchs und der Löslichkeit in Wasser grosse Aehnlichkeit mit dem Coniin. Es ist demnach das Coniin selbst oder eine demselben sehr nahe stehende Base synthetisch erhalten, worüber weitere Untersuchungen Auskunft geben werden. Da auch das α-Picolin synthetisch aus dem Pyridin dargestellt worden ist, so wäre der Aufbau des Coniins ein vollständig synthetischer. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 439.*)

Ueber die Producte der Oxydation des Mannits mit Kaliumpermanganat. — Wie Fr. Zwig und O. Hecht bereits vor einigen Jahren mit-

theilten, erhielten sie bei obiger Oxydation Ameisensäure, Oxalsäure, Kohlensäure, etwas Weinsäure und einen die Fehling'sche Lösung leicht reducirenden Körper. Letzterer hat sich jetzt bei näherer Untersuchung als Erythritsäure entpuppt. Das neutrale erythritsaure Calcium hat die Zusammensetzung $Ca(C^4H^7O^5)^2 + 2H^2O$, es ist in Wasser sehr leicht löslich und verliert bei 100° schnell das Krystallwasser. Das Baryumsalz ist analog zusammengesetzt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 468.*)

Ueber Oxydationsproducte des Coniins berichtet J. Baum. — Derselbe erhielt schon früher in Gemeinschaft mit C. Schotten durch Behandlung des Benzoylderivats des Coniins mit Kaliumpermanganat die Benzoylhomoconiinsäure $C^8H^{16}O^2N.C^7H^5O$. Durch Erhitzen der letzteren mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre zerfällt sie in Benzoësäure und eine stickstoffhaltige Säure, welche an Salzsäure gebunden ist. Durch Abfiltriren der ausgeschiedenen Benzoësäure, Ausschütteln des Restes derselben mit Aether und Eindampfen der Lösung erhielt J. Baum das Chlorhydrat der Homoconiinsäure. Das Chlorhydrat wird in Wasser gelöst, mit feuchtem Silberoxyd zersetzt, zur Trockne verdampft und dann in 96 % Alkohol gelöst. Versetzt man mit einer hinreichenden Menge Aether, so scheidet sich die reine Homoconiinsäure $C^8H^{17}NO^2$ in kleinen, weissen, nadelförmigen Krystallen aus, während das Anhydrid der Homoconiinsäure $C^8H^{15}NO$ gelöst bleibt. Dasselbe wird durch Eindampfen erhalten und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther weisse Krystalle. Es schmilzt bei 84—85° und lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren.

Die Homoconiinsäure ist nicht giftig, es wird also die giftige Eigenschaft des Coniins durch Addition von 2 Atomen Sauerstoff aufgehoben. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 500.*)

Beiträge zur Kenntniss des Brucins. — Durch Nitriren des Jodmethylbrucins mit Salpetersäure in alkoholischer Lösung erhielt A. Hanssen das salpetersaure Mononitrobrucin. Aus dem salpetersauren Salze wird die Nitrobase durch Natriumcarbonat ausgeschieden; bei starker Concentration in feinen, gelben Nadeln. Aus wässeriger Lösung umkrystallisirt bildet das Mononitrobrucin grosse rubinrothe, rhombische Krystalle von der Zusammensetzung $C^{23}H^{25}(NO^2)N^2O^4 + 4H^2O$.

Amidobrucin $C^{23}H^{25}(NH^2)N^2O^4$ wurde erhalten durch Reduction der Nitrobase mittelst Zinn und Salzsäure. Das salzsaure Salz hat die Zusammensetzung $C^{23}H^{25}(NH^2)N^2O^4 + 3HCl$. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 520.*)

Ueber die Oxydation der Oel- und der Elaidinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung berichtet A. Saytzeff. Bei der Oxydation der Oelsäure wurde Dioxystearinsäure $C^{18}H^{36}O^4$ erhalten. Es findet also eine Oxydation und Hydration der Oelsäure statt:

$$C^{18}H^{34}O^2 + O + H^2O = C^{18}H^{36}O^4.$$

Die Dioxystearinsäure ist einbasisch und hat die Formel $C^{18}H^{34}(OH)^2O^2$, krystallisirt in rhombischen Täfelchen, ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in heissem Weingeist und schmilzt bei 136,5°. Bei der Oxydation der der Oelsäure isomeren Elaidinsäure wurde auch eine isomere Dioxystearinsäure erhalten. Dieselbe schmilzt bei 99—100° C. und ist in Alkohol und Aether bedeutend leichter löslich, als die aus der Oelsäure.

Diese Eigenschaft der Oel- und Elaidinsäure, isomere Dioxystearinsäuren zu geben, ist eine der wenigen bestimmten Thatsachen, welche für die chemische Isomerie der erwähnten Säuren sprechen. (*Journ. pract. Chem. 33, 300.*)

Untersuchung von Melitose oder Raffinose aus Melasse, Baumwollsamen und Eucalyptus-Manna. — Zu den seltener untersuchten Kohlenhydraten gehört die Melitose aus Eucalyptus-Manna; eine ähnliche Substanz stellte Loiseau aus Melasse dar und nannte sie „Raffinose“ und ferner wurde kürzlich eine dritte Zuckerart von Ritthausen aus dem Baumwollsamen dargestellt, von der R. glaubt, dass sie mit der Melitose identisch sei. B. Tol-

lens hat nunmehr, zum Theil in Gemeinschaft mit P. Rischbiet diese drei Zuckerarten eingehend studirt und sich zu dem Zweck direct von Australien durch Vermittlung des bekannten Botanikers Baron von Müller in Melbourne Eucalyptus-Manna besorgt. Aus der Untersuchung hat sich ergeben, dass alle drei Substanzen identisch sind. Aus 20 g der übersandten Manna erhielt Tollens 10,5 g schneeweisse, aschefreie Melitose. (*Liebig's Ann. Chem. 232, 169.*)

Ueber die Schwefelverbindungen des Wolframs, die bis jetzt noch äusserst wenig studirt sind, berichtet E. Corleis. — Von der Classe der Oxysulfosalze, Verbindungen, welche den Uebergang von den Sauerstoff- zu den Schwefelsalzen bilden, sind bis jetzt nur wenige Repräsentanten bekannt, so verschiedene Oxysulfomolybdate. Bei der grossen Analogie der Verbindungen des Wolframs mit denen des Molybdäns, liess sich erwarten, dass auch vom Wolfram Oxysulfosalze zu erhalten sein würden. In der That wurden normale Disulfowolframate erhalten durch Behandeln der alkalischen Lösung wolframsaurer Salze mit Schwefelwasserstoff, während durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf neutrale Lösungen je nach dem Mono- und Trisulfowolframat erhalten wurde.

Kaliummonosulfowolframat $WO^3SK^2 + H^2O$ wird erhalten durch Einleiten eines mässigen Stromes H^2S in eine sehr concentrirte Lösung von normalem wolframsauren Kalium, bis ein geringer gelber Niederschlag entsteht. Man filtrirt und mischt mit dem 4—5fachen Volumen Alkohol, wobei in der Ruhe sich zwei Schichten bilden, aus deren unteren wässerigen das Salz in nahezu farblosen Krystallen sich ausscheidet.

Wendet man eine verdünntere Lösung an und setzt das Einleiten des Schwefelwasserstoffes längere Zeit fort, so erhält man das Kaliumtrisulfowolframat in citrongelben Blättchen von der Zusammensetzung $WOS^3K^2 + H^2O$.

Ein Kaliumdisulfowolframat darzustellen ist dem Verf. nicht gelungen, dagegen wurde Ammoniumdisulfowolframat $WO^2S^2(NH^4)^2$ beim Einleiten von H^2S in eine concentrirte, stark ammoniakalische Lösung von Ammoniumwolframat in Gestalt citronengelber, prismatischer Krystalle ausgeschieden. Behandelt man eine verdünnte Lösung von Ammoniumwolframat mehrere Stunden lang mit H^2S, so resultirt schliesslich ein normales Ammoniumsulfowolframat $WS^4(NH^4)^2$, welches sich in orangegelben Krystallen abscheidet.

Durch Umsetzen dieses Salzes mit Kaliumsulfhydrat und Umkrystallisation aus concentrirter Kaliumsulfhydratlösung erhält man das normale Kaliumsulfowolframat WS^4K^2 und auf analoge Weise das Natriumsulfowolframat. (*Liebig's Ann. Chem. 232, 244.*) *C. J.*

Nahrungs- und Genussmittel, Gesundheitspflege.

Boden. — J. Uffelmann publicirt Versuche über die Oxydation des Ammoniaks im Wasser und im Boden. Es ist die Frage noch nicht entgültig entschieden, ob die im Wasser und im Boden sich vollziehende Umwandlung des Ammoniaks in salpetrige Säure und Salpetersäure ein rein chemischer oder ein durch die Thätigkeit niederer Organismen bedingter Oxydationsprocess ist. Gerade die jüngste Zeit liess die Verschiedenheit der Ansichten stark hervortreten. Denn nachdem zuerst Pasteur, darauf Schlösing und Müntz, weiterhin Hehner, Warington, v. Fodor und besonders Wollny (s. Archiv 84, 163) die Mitwirkung von Mikroben für wesentlich und unerlässlich für die Oxydation im Boden erklärt hatten, trat neuerdings Hoppe-Seyler wieder für die ursprüngliche Ansicht ein, indem er diesen Vorgang als einen einfachen Oxydationsprocess auffasst.

Viele von den Forschern, welche sich mit der Lösung dieser Frage beschäftigten, haben zweifellos nicht berücksichtigt, dass salpetrige Säure

und Ammoniumnitrit gerade in den Laboratorien oft in recht erheblicher Menge vorkommt. Wahrscheinlich hängt mit der Häufigkeit des Vorkommens der salpetrigen Säure in der Luft auch das häufige Vorkommen derselben in der Glaswolle und im Filtrirpapiere zusammen. Nach den Versuchen des Verf. hat der Boden die Fähigkeit, nach stattgehabter Anfeuchtung salpetrige Säure aus der Luft zu absorbiren. Aber er vermag nicht Ammoniak zu oxydiren, wenn man die in ihm vorhandenen Keime vernichtet und die Zufuhr neuer Keime verhütet, vermag dies auch dann nicht, wenn das Ammoniak ihm in starker Verdünnung zugeführt und für ausreichende Durchlüftung gesorgt wird. Boden und Wasser gleichen sich in dieser Beziehung. Die in ihnen gefundene salpetrige Säure kann aus der Luft absorbirt sein, soweit dies jedoch nicht der Fall ist, verdankt sie ihren Ursprung einem biologischen Processe, nicht einer einfachen Action des Luftsauerstoffs. Bei starker Flächenattraction, z. B. in aufgehängtem Filtrirpapiere, Glaswolle und geglühter Kohle, kann allerdings eine Oxydation des Ammoniaks zu salpetriger Säure, ohne Mitwirkung von Mikroben stattfinden. Trotz dieser auffallenden Verschiedenheit zwischen dem Verhalten des Bodens und des Filtrirpapieres, sowie der Glaswolle, bleibt nach dem Verf. die Thatsache doch bestehen, dass in vollständig sterilisirtem Boden, auch bei ungehindertem Luftzutritte, kein Ammoniak oxydirt wird. (*Arch. f. Hygiene 86, 82—100.*)

Wasser. — M. Petrowitsch hat gefunden, dass die Brunnenwässer (mehr als 100) aus der ungarischen Landschaft Batschka ohne Ausnahme alkalische Reaction zeigten. Auf Zusatz von 2—3 Tropfen Rosolsäure trat rosenrothe Färbung ein. Selbst das Donau- und Theisswasser dortiger Gegend gab diese Reaction. Es findet diese Erscheinung vielleicht darin eine Erklärung, dass jenes Gebiet zu dem ungarischen Sodadistrict gehört. (*Zeitschrift f. anal. Chem. 86, 200.*)

Wein. — M. Petrowitsch macht darauf aufmerksam, dass er in einem sogenannten Ausbruchsweine aus Karlowitz (in Syrmien) auf Zusatz von Aether-Alkohol keine Abscheidung von Weinstein beobachtete, sondern an Stelle dessen nur die eines zähen, schleimigen Körpers von brauner Farbe. Der Wein war 6 Jahre alt, enthielt 14,65 Vol. Proc. Alkohol, 0,82 Proc. Gesammtsäure, 12,65 Proc. Extract und 6,76 Proc. Zucker. Die Analyse dieses Weines zeigt, dass man nicht immer berechtigt ist, aus dem Fehlen des Weinsteins sofort auf einen Kunstwein zu schliessen. Es scheint in dem vorliegenden Falle der Weinstein durch den Alkoholgehalt allmählich abgeschieden zu sein. (*Zeitschr. f. anal. Chem. 86, 198.*)

C. Amthor empfiehlt in Anschluss an die letzten Mittheilungen von L. Medicus (vergl. Arch. 86, 136) folgendes Verfahren der Glycerinbestimmung: 100 cc Wein von 15° C. werden mit 3 g. CaO und 10 g mit Salzsäure behandeltem und ausgeglühtem groben Quarzsand eingedampft, gegen Ende unter Umrühren mit einem Glasstabe, damit die Masse in der Schale eine krümelige Beschaffenheit annimmt. Dieselbe wird, nachdem man die Schale auf einen Bogen Papier stellte, mit einem Messer so gut wie möglich losgelöst, mittelst eines Pistilles etwas gemischt und in den Cylinder eines Extractionsapparates gebracht. Die Schale reibt man mit 15 Tropfen destillirten Wassers aus und bringt die Flüssigkeit unter Nachspülen mit 2 cc des zur Extraction dienenden Alkohols auf das grobe Pulver im Extractionsapparate. Man extrahirt jetzt 6 Stunden lang am Rückflusskühler. Das so gewonnene alkoholische Extract wird im Wasserbade bis auf 20 cc verdunstet, hierauf mit 30 cc Aether gemischt und über Nacht stehen gelassen. Die klare Flüssigkeit giesst man ab, spült mit 5 cc derselben Alkoholäthermischung nach, verdunstet in einem durch eingeriebenen Stöpsel verschliessbaren, mit langem Hals versehenen Kölbchen und trocknet genau 2 Stunden lang im Trockenschranke. Das Gewicht der Asche wird abgezogen (war bisher nicht üblich. Ref.). (*Rep. d. analyt. Chem. 86, 155.*)

J. **Moritz** stellte Versuche an über den Einfluss verschiedener Factoren auf die Zusammensetzung der Weine. Es wurden geprüft: 1) der Einfluss des Entschleimens des Mostes vor der Gährung durch Erhitzen; 2) der Einfluss des verschiedenen Zuckergehaltes des Mostes auf die Glycerinbildung im Weine; 3) der Einfluss der Concentration des Mostes durch Eindampfen auf Qualität und Zusammensetzung des Weines.

Wein, welcher aus Most bereitet wurde, der vor der Gährung auf 65° C. erwärmt war, erwies sich als glatter und harmonischer als Wein, der in gewöhnlicher Weise vergohren war und als reinschmeckender als solcher, der als Most auf 95° C. erhitzt war. Was das Verhältniss des während der Gährung gebildeten Glycerins zu dem ursprünglichen Zuckergehalte betrifft, so zeigt sich, dass der Glyceringehalt nicht mit dem wachsenden Zuckergehalte des Mostes zunimmt, sondern eher im Verhältniss dazu abnimmt. Weine, in denen der Zuckergehalt durch Eindampfen des Mostes vor der Gährung concentrirt war, besassen eine dunkelbraune Farbe und einen unangenehmen, unharmonischen Geschmack. (*Chemikerzeitung 86, 322.*)

P. **Kulisch** führt den Nachweis, dass sich die Bestimmung des Stickstoffs im Wein, Bier, Most und in der Hefe mittelst der Kjeldahl'schen Methode ausführen lässt. Bei Wein werden 50 cc im Zersetzungskölbchen eingedampft und dann die Zersetzung durch rauchende Schwefelsäure und Kaliumpermanganat, bei Gegenwart von wenig Quecksilber, ausgeführt. Most wird zunächst vergohren, dann eingedampft und wie gewöhnlich behandelt. (*Zeitschr. f. anal. Chem. 86, 144—153.*)

L. **Marquardt** analysirte einen Stachelbeerwein von röthlicher Farbe, von angenehmem, an spanischen Wein und an Champagner erinnerndem Geschmack und Bouquet. In 100 cc wurde in Grammen gefunden:

Specif. Gew. bei 17,5° C.	1,0358
Alkohol	11,22 Gew. oder 14,64 Vol. Proc.
Extract	14,39
Linksdrehender Zucker, sowohl vor als auch nach der Invertirung	10,83
Freie Säure (als Aepfelsäure ber.)	0,767
- - (als Weinsäure ber.)	0,839
Flüchtige Säure (als Essigsäure ber.)	0,021
Glycerin	0,990
Asche	0,260
Weinstein	0,117
Schwefelsäure	0,013
Chlor	0,009
Phosphorsäure	0,019
Kali	0,134
Natron	0,050
Kalk	0,012
Magnesia	0,007

Polarisation im 200 mm-Rohr nach Soleil-Ventzke —16,3°, nach der Vergährung ± 0°. (*Zeitschr. f. anal. Chem. 85, 156—158.*)

Bier. — M. P. **Simanowsky** stellte Versuche an über die Gesundheitsschädlichkeit hefetrüber Biere. Verf. schliesst aus seinen Versuchen, dass hefefreie Biere in mässiger Dosis für den daran gewöhnten Menschen unschädlich sind, vielleicht ein wenig diuretisch wirken; von Leuten, die daran nicht gewöhnt sind, halbnüchtern genommen, können jedoch auch mässige Dosen hefefreien Bieres schon schädlich auf die Verdauung wirken. Hefehaltiges Bier verursacht beim Genuss früher oder später einen Magenkatarrh mit Darmsymptomen, Störungen, die nur langsam wieder vorübergehen.

Bezüglich des Einflusses des Bieres und seiner Bestandtheile auf die künstliche Verdauung stellt Verf. folgende Sätze auf: Wie im menschlichen

Magen wird auch *in vitro* der Verdauungsprocess durch Bier gestört. Der Gehalt des Bieres an Wasser, Salzen und Alkohol, ebenso an Hopfenbestandtheilen scheint für die künstliche Verdauung nur von ganz untergeordneter oder gar keiner Bedeutung zu sein. Die Bestandtheile des Malzextractes sind das Princip im Biere, welches die Verdauung stört. Welcher organische Bestandtheil des Malzextractes es ist, der diese störende Wirkung ausübt, ist vorläufig nicht bekannt. Ein Hefegehalt vermehrt noch die schädliche Wirkung des Bieres, wenn er nicht zu gross ist. Ein Zusatz von Hefe allein wirkt ganz wie der von hefetrübem Biere. Zusatz von grossen Hefemengen bleibt öfters ganz ohne Einfluss auf die Verdauungsgeschwindigkeit.

Pettenkofer bemerkt zu der Abhandlung von Simanowsky, dass wenn hefetrübe Biere manchmal schon in kurzer Zeit und bei mässigem Genusse ziemlich schwere Magenkatarrhe hervorzurufen im Stande sind, hieraus noch nicht geschlossen werden darf, dass Hefe und speciell hefetrübe Biere stets diese Verdauungsstörung im Gefolge haben müssen. Es spricht gegen diese Verallgemeinerung die Erfahrung, dass zu gewissen Zeiten und in gewissen Gegenden Hefe in grosser Menge ohne jede nachtheilige Wirkung genossen wird (im Weissbier, im Lichtenhainer, im gährenden Most etc.) Es scheinen somit noch gewisse Nebenbedingungen erfüllt werden zu müssen, um ein hefetrübes Bier gesundheitsschädlich zu machen. Zunächst ist es möglich, dass ein ausreichend vergohrenes, hefehaltiges Bier vielleicht weniger schädlich wirkt, als ein sehr junges, wenig vergohrenes und daher maltosereiches Bier. Eine zweite Möglichkeit wäre, dass nur gewisse Hefespecies pathogen sind, Hefespecies, die im trüben Biere bald vorhanden sind, bald fehlen. Endlich können auch gewisse Spaltpilzarten, die in hefetrüben Bieren auftreten, pathogen wirken. Jedenfalls sind vorläufig hefetrübe Biere vom Verkauf auszuschliessen. (*Archiv für Hygiene 86, 1—26.*)

Branntwein. — M. Petrowitsch publicirt Analysen von Zwetschen- und Tresterbranntweinen aus Süd-Ungarn und den angrenzenden Gebieten:

Zwetschenbranntwein (Slibowitz).

	Alter (Jahre)	Spec. Gew.	Alkohol Vol. Proc.	Freie Säure	Rückstand
1. aus Cerevic (Syrmien) . .	1	0,9489	41,87	0,086	0,018
2. - Kamoriste (Banat) .	2	0,9383	47,89	0,078	0,008
3. - Kisfalu (Baranya) . .	3	0,9493	41,62	0,138	0,025
4. - M. Theresiopel . . .	4	0,9601	34,31	0,138	0,108
5. - Bosnien	neu	0,9687	27,09	0,219	0,079
6. - -	-	0,9681	27,64	0,208	0,073
7. - -	-	0,9737	22,27	0,240	0,080
Tresterbranntwein.					
8. - Zombor	neu	0,9715	24,40	0,066	0,022
9. - -	-	0,9492	41,69	0,048	0,020
10. - -	2	0,9405	46,67	0,018	0,008
11. Hefebranntwein	neu	0,9552	37,87	0,036	0,018
12. Pfirsichbranntwein . . .	1	0,9671	28,54	0,186	0,040
13. Birnbranntwein	neu	0,9764	19,60	0,189	0,040

(*Zeitschr. f. anal. Chem. 86, 195.*)

Nahrungsmittel. — F. Späth publicirt eine Abhandlung über die Temperaturen, die beim Genusse von warmen Speisen und Getränken zulässig und zuträglich sind. Verf. fand, dass Temperaturen von 40—50° C. im Allgemeinen für flüssige und feste Speisen gewiss am zuträglichsten sein dürften, bei festen Speisen, die gekaut werden müssen, liegt die Grenze der zulässigen Temperatur schon bei 55° C., bei Flüssigkeiten können Temperaturen von 60 ja 65° C. noch ertragen werden, wenn sehr kleine Mengen genossen werden und kühle Zukost dazu genommen wird. Der Zweck der Erwärmung, zu welchem Behufe heisse Getränke öfters genossen werden,

dürfte bereits Temperaturen erreichen, welche die Blutwärme um 10—15° C. übersteigen.

Ist schon bei normalem Verdauungsapparate eine gewisse Vorsicht bezüglich der Temperatur warmer Ingesta erforderlich, so wird dies noch besonders der Fall sein bei Individuen mit Krankheiten des Digestionstractus. Ebenso wird auch bei Ernährung der Kinder besonders auf den Einfluss zu warmer Nahrung Bedacht genommen werden müssen, da bei ihnen die mangelnde Gewöhnung die Wirkung der hohen Temperatur wohl noch verstärkt. Bei der Ernährung der Säuglinge dürfte die Temperatur der Muttermilch (38° C.) wohl die geeignetste sein. (*Archiv f. Hygiene 86, 68—81.*)

Spargel. — G. Buchner fand bei der Untersuchung von Spargelconserven, dass der flüssige Theil frei von Metallen war, dass dagegen die Spargelsubstanz beträchtliche Mengen von Zinn und Blei enthielt. Verf. fand im Innern der Spargelmasse 0,4 g bleihaltiges Zinn in Form kleiner Körner, die jedenfalls beim Zulöthen der Büchsen hineingekommen waren. (*Chemikerzeitung 86, 398.*)

Safran. — C. Hartwich constatirte in einem als Crocus optimus gekauften Safran die Gegenwart von viel Staubgefässen und fein zerschnittener Blumenkrone von Crocus saticus. (*Chemikerztg. 86, 398.*)

Butter. — J. Skalweit prüfte, angeregt durch die Untersuchungen von A. Müller (Archiv 86, 210), eine Anzahl von Fetten mittelst des Abbe'schen Refractometers. Verf. fand bei 20° bei den klar filtrirten Fetten folgende Werthe:

Butteroleïn	1,4635 (Wasser = 1,333)	
Flüssiges Oleïn von Oelsäure des Handels	1,4635	
Oelsäure bei 17° C.	1,4638	
- - 20° C.	1,4639	
Naturbutter verschiedener Herkunft	1,4650	
	1,4652	
	1,4658	
	1,4660	
Cacaobutter	1,4680	
Schweinefett	1,4690	
Margarin I	1,4692	
- II ordinär	1,4720	
- III ordinär	1,4736	
Flüssiger Theil des abgepressten Margarin I	1,4680	
Kunstbutter verschiedener Herkunft	1,4712	hannöversche
	1,4693	hannöversche
	1,4695	hannöversche
	1,4698	hannöversche
	1,4732	englische
Baumwollensamenöl, raff.	1,4748	
- roh	1,4732	
Leberthran	1,4801	
Leinöl	1,4835	

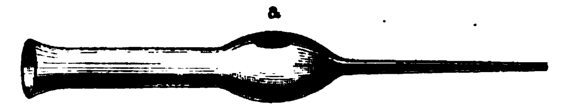
Auffallend ist der hohe Brechungswinkel des Baumwollensamenöls; in diesem Umstande ist vielleicht der hohe Brechungswinkel einzelner Kunstbutterproben, namentlich der englischen, wozu viel Kottonöl Verwendung findet, zu erklären. Verf. glaubt, dass die Anwendung des Refractometers in der Butteranalyse eine entschiedene Zukunft habe. (*Rep. d. analyt. Chem. 86, 181.*)

R. Bensemann stellte Versuche an, ob reine Butter durch die Einwirkung directer Sonnenstrahlen so verändert werden könne, dass dadurch eine Veränderung seines Gehaltes an wasserunlöslichen Fettsäuren (Methode nach Hehner) bewirkt werden könne. Eine Veränderung in gedachtem Sinne

hat jedoch nicht stattgefunden, trotzdem die Butter vom 27. Juni bis 11. Juli in einer flachen Schale der Sonne ausgesetzt war. (*Rep. d. an. Chem. 86, 197.*)

R. Bensemann hat ferner einige Versuche angestellt, ob die Entmischung, welche bei langsamem Erstarren des geschmolzenen Butterfettes eintritt, für den Nachweis von geringen Zusätzen fremdartiger Fette zu benutzen ist. Die mitgetheilten Ergebnisse berechtigen jedoch nach des Verf. eigener Ansicht nicht zu besonderen Hoffnungen. (*Rep. d. analyt. Chem. 86, 198—201.*)

R. Bensemann hat das Schmelzröhrchen zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette in nachstehender Form abgeändert:



Man sorgt dafür, dass die zuvor geschmolzene Masse sich bei a sammelt und bringt sie dort zum Erstarren, um dann in gewöhnlicher Weise den Schmelzpunkt zu bestimmen. Verf. fand folgende Schmelzpunkte:

	Anfangspunkt des Schmelzens	Gehalt des Fettes an wasserunl. Fettsäuren	Anfangspunkt des Schmelzens der wasserunlöslichen Fettsäuren	Endpunkt des Schmelzens der wasserunlöslichen Fettsäuren
	C.°	Proc.	C.°	C.°
Holländ. Kunstbutterfett	21 — 22	94,71	39 — 40	42 — 43
Rindertalg	45 — 46	95,57	43 — 44	46 — 47
Hammeltalg	50 — 51	95,54	49 — 50	53 — 54
Schweinefett.	45 — 46	95,80	43 — 44	46 — 47
Kuhbutterfett	34 — 35	88,14	41 — 42	43 — 44
do	34 — 35	87,84	41 — 42	44 — 45
do	35 — 36	88,96	42 — 43	44 — 45
Gänsefett	33 — 34	95,88	37 — 38	40 — 41
Rinderfett	43 — 44	95,07	42 — 43	45 — 46

(*Rep. d. analyt. Chem. 86, 202.*) *E. S.*

Vom Auslande.

Die Unterphosphorsäure, welche Salzer vor einigen Jahren entdeckt hat, ist neuerdings Gegenstand der Beschäftigung von Joly gewesen. Derselbe hat das Natriumsalz dieser Säure in grösseren Mengen hergestellt, durch Umkrystallisation aus heissem Wasser gereinigt und alle von Salzer angegebenen Charaktere bestätigt gefunden. Aus der Lösung dieses Salzes fällte er durch Silbernitrat weisses Silberhypophosphat, welches sich in der verdünnten Säure beim Erwärmen auflöste, um sich beim Erkalten in Krystallen daraus abzuscheiden. Das Natriumhypophosphat geht beim Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung in Metaphosphat über. Während Salzer die Darstellung der reinen Unterphosphorsäure in Krystallen nicht gelungen war, ist dieselbe Joly geglückt, indem er das Barytsalz mit einer äquivalenten Menge von mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnter Schwefelsäure zusammenbrachte und die nach vollendeter Reaction resultirende Flüssigkeit im trockenen Vacuum concentrirte. Er erhielt so tafelförmige Krystalle von Unterphosphorsäure mit 6 Aeq. Wasser, welche 63,1 Procent Anhydrid enthalten und an der Luft rasch zerfliessen. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, Tome XIII, p. 75 u. 77.*)

Schmelzpunktbestimmungen nach den bisher geübten Methoden haben alle gewisse Mängel, sei es in den Apparaten, in der Beobachtung oder in den Resultaten. Lowiton hat nun einen kleinen sehr ingeniösen Apparat ersonnen, welcher die mikroskopische Beobachtung der einer allmählichen und durch das Thermometer fortlaufend controlirbaren Erwärmung oder Abkühlung unterworfenen Substanzen gestattet. Die mit der Schmelzung oder dem Erstarren verknüpfte Formveränderung gestaltet sich unter dem Mikroskop so auffallend, dass die sonst so lästigen Zweifel über die Richtigkeit der Beobachtung hier wegfallen. Das Wesentliche der Vorrichtung besteht in einem sehr flachen Glaskästchen, welches die zu beobachtende Substanz zwischen zwei Glasplatten eingeschlossen enthält, und worin diese von Wasser oder einer anderen Flüssigkeit von genau controlirbarer und fortwährend leicht zu verändernder Temperatur umspült werden. Dieser Glaskasten ersetzt so den Tisch des Mikroskops und durch einen passend construirten Beleuchtungsapparat kann sowohl die Schärfe der Beobachtung noch gesteigert, als auch die bei manchen Untersuchungen wünschenswerthe Benutzung von polarisirtem Licht ermöglicht werden. (*Journ. Pharm. Chim. Tom. XIII. p. 57.*)

Galactose entsteht bekanntlich neben Glycose beim Behandeln von Lactose oder Milchzucker mit verdünnten Säuren durch Hinzutreten von Wasser nach der Gleichung $C^{24}H^{22}O^{22} + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}$. Bisher wurde von Pasteur und Anderen hierzu 5—7 procentige Schwefelsäure benutzt und mit dieser etwa 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Resultat waren sehr dunkel gefärbte Laugen. Burquelot empfiehlt zur Vermeidung dieses Uebelstandes mit verdünnter Säure kurze Zeit auf 105° zu erwärmen nach folgendem Verfahren. In eine 600 ccm haltende Flasche werden 100 g Milchzucker nebst 9 g Schwefelsäure gebracht und mit destillirtem Wasser aufgefüllt, worauf man die Flasche in einem auf 105° Grad erwärmten Chlorcalciumbad eine Stunde lang belässt. Nach dem Erkalten wird mit Baryumcarbonat neutralisirt, das Filtrat auf 130 g eingeengt, die nach fünf Tagen ausgeschiedene Krystallmasse mit Alkohol zerrieben und gewaschen und endlich aus kochendem verdünntem Weingeist umkrystallisirt. (*Journ. Pharm. Chim. 1886. Tom. XIII. p. 51.*)

Zur Harnuntersuchung. — Die Thatsache, dass mitunter auch eiweissfreie Harne beim Erhitzen eine zu Täuschung führende Fällung geben, ist ebenso bekannt, wie der Umstand, dass diese Fällung nicht bei jedem Harn, ja selbst nicht stets bei dem Harn des nämlichen Individuums, wieder erhalten wird, und man weiss ferner, dass diese Ausscheidung aus basichem Calciumphosphat besteht. Man war nur in den Erklärungsweisen nicht einig, da keine derselben so recht befriedigte. Nun stellt aber Carles eine neue auf, deren Richtigkeit durch den Controlversuch bewiesen werden kann. Wenn man nämlich eine gesättigte Lösung von Dicalciumphosphat in lauem Wasser stärker erhitzt, so findet eine Fällung von Tricalciumphosphat statt, während die Flüssigkeit saure Reaction annimmt und Monocalciumphosphat enthält. Beim Erkalten wird das ausgeschiedene basische Salz nur sehr allmählich und nur dann wieder aufgenommen, wenn nicht längere Zeit gekocht wurde. Es darf nun wohl angenommen werden, dass in einem ursprünglich an Monocalciumphosphat reichen Harn, sobald die neben der beginnenden Fäulniss hergehende Ammoniakbildung einen gewissen Grad erreicht hat, sich erhebliche Mengen jenes in der Wärme so wenig stabilen Dicalciumphosphates bilden, und dass dann dieses beim Kochen in saures lösliches und in jenes unlösliche dreibasische Calciumphosphat zerfällt, welches durch die Form seiner Ausscheidung einen Eiweissgehalt des Harnes nachtäuscht. Für die Richtigkeit dieser Anschauung spricht noch, dass jene Trübung beim Erhitzen nie in saurem oder angesäuertem Harne auftritt. (*Journ. Pharm. Chim. Tom. XIII. p. 49.*)

Milchuntersuchungen begegnen oft grossen Hemmnissen in der Schwierigkeit der Beschaffung richtiger und wirklich maassgebender Stallproben,

da schon kurze Zeit nach dem Melken die oberen Parthien eines Behälters reicher an Fett erscheinen als die unteren. Hiergegen kann nur persönliche Ueberwachung der Entnahme der Proben nach vorheriger Mischung sämmtlicher in einem Stalle gleichzeitig gemolkener Milch helfen. Soweit berichtet Adam in dieser Sache nichts Neues. Allein er hat einen Apparat ersonnen, welcher es ermöglicht, die Zusammensetzung eines grösseren Tagesvorrathes an Milch, z. B. in Krankenhäusern, durch das ganze Quantum hindurch gleichmässig zu erhalten. Es besteht derselbe in einer schraubenförmigen Rührvorrichtung, durch welche mittelst Umdrehung einer Kurbel der gesammte Inhalt des cylindrischen Behälters in eine kreisförmige und dabei von oben nach unten fortschreitende wirbelnde Bewegung versetzt wird, so dass nach 30 Umdrehungen, welche höchstens eine halbe Minute Zeit beanspruchen, die Mischung eine vollständige, die Zusammensetzung eine gleichmässige ist. Wird nun durch den am Boden angebrachten Hahn stets nur nach vorheriger Mischung Milch entnommen, so bleibt die Constanz der Zusammensetzung gewahrt. Der Behälter selbst ist in einen Eisschrank einzulassen, so dass auch Säuerung nicht zu befürchten ist. (*Journ. Pharm. Chim. 1886. Tom. XIII. p. 101.*)

Maulbeerensaft ist in Frankreich Handelsartikel, welcher zur Herstellung des Syrupus Mororum dient. Da derselbe häufig Gegenstand von Fälschungen ist, indem an seiner Stelle der Saft von Brombeeren oder wohl auch ein Artefact verkauft wird, so hat Falières sowohl den Saft von Maulbeeren, als von Brombeeren neben dem Handelsproducte einer vergleichenden Untersuchung unterworfen. Nach ihm zeigt echter Succus Mororum stets ein über 1,020 liegendes specifisches Gewicht, einen Weingeistgehalt von 4 bis 5 Volumprocenten, ergiebt einen Extractrückstand von mindestens 45 g pro Liter, besitzt eine Acidität von wenigstens 15 g im Liter auf Schwefelsäure berechnet, während die Stärke seines Reductionsvermögens gegenüber Fehling'scher Lösung keinen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Echtheit gewährt. (*Journ. Pharm. Chim. 1886. T. XIII. p. 97.*)

Vaselin in Backwaaren und sonstigen Nahrungsmitteln an Stelle von Fetten zu verwenden, ist in Frankreich als Betrug schlechthin verboten worden. Nachträglich hat Dubois experimentell festzustellen gesucht, ob dem Genusse von Vaselin auch ein übler Einfluss auf die Gesundheit zukomme, indem er einige Hunde ausschliesslich mit Suppe fütterte, bei deren Bereitung statt Fett Vaselin verwendet worden war. Obgleich die Thiere zehn Tage hindurch täglich 40 g Vaselin erhielten, so war doch keinerlei Störung des Wohlbefindens an denselben zu bemerken. Die Verdauung, Bluttemperatur und Harnbestandtheile waren durchaus normal. (*Ac. d. sc. p. Journ. Pharm. Chim. Tom. XIII. p. 83.*)

Als **Rosolen** wird nach Serrant ein ölartig flüssiges Product der trockenen Destillation von Fichtenharz oder Colophonium bezeichnet, welches neben Tereben, Colophen und modificirtem Harz kleine Mengen von Cresylsäure, Phenol und Creosot enthält. Dementsprechend ist sein Siedepunkt kein constanter, sondern steigt von 205—315°. Angeblich soll sich das Rosolen als geeignetes Mittel zum Ausziehen von Pflanzenwohlgerüchen bewährt haben. (*Ac. d. sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886. T. XIII. p. 81.*)

Anilinfarbstoffe sind häufig der Gesundheit durchaus schädlich und es ist dieses neuerdings von Cazeneuve und Lépine besonders auch für sogenannte Martius-, Manchester- oder Binitronaphtol-Gelb durch Versuche an Thieren erwiesen worden. Leider findet dieser Farbstoff nicht selten bei Getränken und Nahrungsmitteln Verwendung. (*Ac. d. sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886. T. XIII. p. 83.*) Dr. *G. V.*

Stärke des rohen und reinen Atropins. — A. B. Lyons wendet sich in einem längeren Artikel gegen die Ausführungen Squibb's, welcher

behauptet hatte, dass rohes Atropin eine grössere mydriatische Wirkung hätte als reines, dass überhaupt die Pflanzenkörper durch chemische Manipulationen an Wirksamkeit verlören, und dass gut bereitete galenische Präparate besser seien als die reinen Salze der chemischen Fabriken. Diese in manchen Fällen vielleicht zutreffende, im Grossen und Ganzen aber etwas sonderbare Behauptung widerlegt Lyons in Bezug auf Atropin. Abgesehen davon, dass der Alkaloïdgehalt der Lösung des reinen Atropins, mit welcher Squibb experimentirte, falsch berechnet war, weist Lyons nach, dass in der That die Lösung des rohen und reinen Alkaloïds sich in Bezug auf ihre Stärke sehr wenig unterschieden. Der Punkt, an welchem die physiologische Reaction verschwindet, lag für reines Atropin bei einem Gehalte von 0,00087 Procent in der wässerigen Lösung, bei einem Fluidextract der Belladonnablätter, dessen Gehalt durch Analyse bestimmt war, bei 0,000855, bei einem Extract der Wurzel 0,00087; die Stärke der mydriatischen Wirkung ist daher nach Lyons als gleich anzunehmen. (*Drugg. Circ. 1886. Nr. 1.*)

(Die Versuche Squibb's, besonders aber die Folgerungen, welche daran geknüpft sind, stehen schon deshalb auf sehr schwacher Basis, weil die physiologische Reaction des Atropins eine weit stärkere ist, als die chemische. Selbst durch die beste analytische Methode und durch das sorgfältigste Arbeiten dürften stets etwas geringere Mengen Alkaloïd gefunden werden, als das Extract in der That enthält, und dieses wird also scheinbar eine stärkere Wirkung äussern, als eine entsprechend starke Lösung des reinen Alkaloïds. Wenn auch die Mengen, die hier in Betracht kommen, in die vierte Decimale fallen, so genügen dieselben doch, um die Grenze der physiologischen Wirkung des Atropins hinauszuschieben. — Anm. des Ref.)

Bestimmung des Diastasewerthes in Malzextract. — J. R. Duggan fügt einer Mittheilung, welche er schon früher im „Amer. Journ. of Pharm. vol. VII. Nr. 4." erscheinen liess, weitere Erfahrungen hinzu. Zunächst weist der Verfasser darauf hin, dass bei der Bestimmung des Diastasewerthes in der Regel dadurch ein Fehler begangen würde, dass die angewendete Stärke nicht neutral sondern alkalisch sei. Da man in Arrowroot eine Stärke hat, bei deren Gewinnung kein Alkali zur Anwendung kommt, die also in der Regel neutral ist, so eignet sich diese am meisten zur Bestimmung. Der von Duggan eingeschlagene Weg ist der folgende: Eine dreiprocentige Stärkelösung wird bereitet, indem man eine gewogene Menge Bermuda-Arrowroot in destillirtes Wasser schüttet und bis zum Gelatiniren im Wasserbade erhitzt. Eine Flasche, welche 250 ccm dieser Pasta enthält, wird in ein Wasserbad von 55° C. gesetzt, und wenn die Temperatur constant geworden ist, 5 ccm einer 5procentigen Lösung von Malzextract hinzugefügt, und durch Umschütteln gemischt. Nach einer halben Stunde wird die Reaction unterbrochen, indem man 2—3 ccm einer 10procentigen Natronlauge hinzusetzt und das Ganze auf 500 ccm verdünnt.

Der Zucker wird durch Fehling'sche Lösung bestimmt; von der gefundenen Gesammtmenge wird der im Extract schon vorhandene abgezogen und man erhält dann die Menge des durch Diastase aus der Stärke neugebildeten Zuckers. Wenn diese grösser sein sollte, als ein Drittel der angewendeten Stärkemenge, so soll man einen neuen Versuch mit einer geringeren Menge von Extract ausführen. Der Zucker wird als Maltose bezeichnet. (*Amer. Journ. of Pharm. 1886. p. 9.*)

Ueber denselben Gegenstand siehe auch Prescott (*Archiv d. Pharm. 1885. p. 552*).

Natriumchlorat. — Durch verschiedene Versuche hat Holberg nachgewiesen, dass einzelne Handelssorten des Natriumchlorats geringe Mengen Chlor beim Schmelzen abgeben, und dass der Rückstand alkalisch reagirt. Diese für Kaliumchlorat seit längerer Zeit bekannte Thatsache führt Holberg zurück auf die Anwesenheit sehr geringer Mengen organischer Substanz, und diese kann, da eine der Bereitungsweisen in der Wechselzersetzung von

Natriumtartrat und Kaliumchlorat besteht, schon bei der Fabrikation hineingekommen sein. Es scheint daher zweckmässig, einen Process, der Verunreinigung mit einer organischen Substanz herbeiführen kann, zu vermeiden. (*Amer. Journ. of Pharm. 1886. pag. 15.*)

Darstellung von Bromwasserstoff. — Dymond bespricht die verschiedenen Methoden zur Darstellung der Bromwasserstoffsäure und empfiehlt für die Bereitung im Kleinen den auch von der englischen Pharmakopöe aufgenommenen Process der Zersetzung von Brom und Schwefelwasserstoff. Die Darstellung geschieht in der Weise, dass man durch Wasser, unter welchem sich etwas Brom befindet, so lange einen Strom von Schwefelwasserstoff leitet, bis dieses nicht mehr zersetzt wird. Der Process vollzieht sich nach der Formel: $10Br^2 + 4H^2S + 8H^2O = 20HBr + 2H^2SO^4 + S^2$. Die Gewinnung einer reinen Säure geschieht bekanntlich durch Zersetzung des Bromphosphors. (*Pharm. Journ. Transact. Ser. III. Nr. 812.*)

Atropinreactionen. — Vor etwa einem Jahre gab Gerrard eine neue Reaction des Atropins an, welche darauf beruhte, dass das genannte Alkaloïd in einer alkoholischen Lösung des Quecksilberchlorids einen rothen Niederschlag (von Quecksilberoxyd) gab. Die Reaction wurde von dem Referenten (Archiv d. Pharm. 1884. 827) bestätigt und auf Hyoscyamin angewendet. Jetzt theilt Flückiger mit, dass die Reaction auch bei Homatropin einträte, und dass somit die mydriatischen Alkaloïde sich durch eine starke alkalische Wirkung auszeichnen und sich hierdurch wahrscheinlich von allen andern Alkaloïden unterscheiden. Zugleich hat nämlich Flückiger gefunden, dass, während alle andern Alkaloïde auf Phenolphtaleïn nicht einwirken, Atropin eine Rothfärbung hervorbringt, eine Reaction, die in merkwürdiger Uebereinstimmung mit der Beobachtung Gerrard's ist. Zur Ausführung der Phenolphtaleïn-Reaction verfährt man nach Flückiger am besten auf folgende Weise: Man legt ein kleines Körnchen des Alkaloïds auf Phenolphtaleïnpapier, setzt einen Tropfen absoluten Alkohol hinzu und lässt verdunsten; es entsteht keine Färbung; befeuchtet man aber nun mit einem Tropfen Wasser, so tritt sofort eine prächtig rothe Farbe auf.

Für die Ausführung der anderen schon bekannten Reactionen giebt Flückiger folgende Vorschriften:

1) Ein Milligramm Atropin und etwa die gleiche Menge Natriumnitrat werden mit einem Glasstäbchen zusammengerieben, dessen Spitze mit etwas concentrirter Schwefelsäure (1,84 spec. Gew.) befeuchtet ist. Darauf reibt man für sich ein Stückchen Natriumhydrat mit etwas absolutem Alkohol zusammen und tropft dann von dieser concentrirten alkoholischen Lösung auf das oxydirte Alkaloïd: es entsteht eine rothe oder violette Farbe.

2) Natriumnitrit, anstatt des Nitrats, giebt, auf dieselbe Weise wie oben angewendet, zuerst eine orangefarbene Mischung und nach dem Befeuchten mit concentrirter Natronlauge eine violette Farbe.

3) Atropin wird von einer Mischung gleicher Volumina concentrirter Essigsäure und Schwefelsäure beim Erhitzen ohne Färbung gelöst. Gegen Ende des Erhitzens bekommt jedoch die Mischung eine grüngelbe Fluorescenz und giebt nach dem Erkalten neben dem Geruch der Essigsäure einen sehr angenehmen aromatischen Geruch aus. (*Pharm. Journ. Transact. Ser. III. Nr. 812.*)

Vorkommen von Mangan in Pflanzen. — Es ist bekannt, dass das Mangan im Pflanzenreiche sehr weit verbreitet ist, dass es aber immer nur in kleinen Mengen vorkommt. Schon früher (1872) hatte Flückiger gefunden, dass gewisse Pflanzenarten besonders fähig sind, das Mangan zu assimiliren, während andere, selbst bei gleicher Zufuhr, diese Gabe nicht haben. So zeichnet sich besonders die natürliche Ordnung der Zingiberaceae durch einen starken Mangangehalt in allen Theilen der verschiedenen Pflanzen aus. Kleine Theile von Cardamom oder deren Kapseln geben eine Asche von grüner Farbe, welche auf einen Mangangehalt zurückzuführen ist.

Die Eigenschaft, Mangan aus dem Wasser zu absorbiren, besitzt in hervorragendem Maasse die Wassernuss, Trapa natans, denn während das Wasser, in dem die Pflanze lebt, nur einen geringen Mangangehalt aufweist, ist die Pflanze selbst sehr reich daran. Die gleiche Eigenschaft haben, wie Flückiger mittheilt, auch Trapa bicornis und bispinosa, die erstere in China und Japan, die letztere in Indien heimisch und wegen ihrer Nüsse vom Volke geschätzt. Flückiger nennt daher diese Pflanzen vorzugsweise Manganophagen. (*Pharm. Journ. Transact. 1886. pag. 621.*)

Therapeutische Notizen.

Oleum gaultheriae. — Ueber die innerliche Wirkung des Wintergreenoels sind von Wood und Hare Versuche angestellt, welche ergaben, dass grosse Dosen (1 bis 2 Unzen) als mächtiges Irritans wirkten und starken Brechreiz hervorriefen. Purgiren wurde nicht beobachtet: dagegen wurde es als starkes Stimulans für das Respirationscentrum und die vasomotorischen Centren und wahrscheinlich auch für die motorischen Centren des Herzens erkannt. Einige wenige Vergiftungsfälle mit dem Gaultheria-Oel liegen in Amerika schon aus früherer Zeit vor und werden von Wood und Hare nochmals erörtert. Ausserdem wird das Verhältniss der Salicylsäure zum Gaultheria-Oel, welches etwa 90 Procent Methylsalicylat enthält, besprochen und für wünschenswerth erklärt, dass zwischen den beiden Substanzen vergleichende Versuche angestellt würden. (*Ther. Gazette. 1886. Seite 73.*)

Die Löslichkeit des Salicins. — Die verschiedenen, von einander abweichenden Angaben über die Löslichkeit des Salicins in Wasser veranlassten D. B. Dott, nochmals genaue Löslichkeitsbestimmungen dieses Körpers vorzunehmen. Es stellte sich dabei heraus, dass die Zahlen ganz verschieden waren, je nachdem man nach der einen oder andern Methode arbeitete, je nachdem man die Lösung kalt oder heiss bereitete und die Bestimmung nach einigen Stunden oder nach mehreren Tagen vornahm. Das Verhältniss der Löslichkeit schwankte von 1 in 23 bis 30 und zwar wurde bei heiss bereiteten Lösungen grössere Löslichkeit gefunden, auch wenn die Abkühlung ebenso weit (bis 11° C.) stattgefunden hatte. Bei einer von Dott neu angestellten Versuchsreihe wurden unter anderem folgende Zahlen gefunden.

1 Theil	Salicin	ist	löslich	34,74	Theilen	Wasser	bei	0°
-	-	-	-	-	28,1	-	-	-	15°
-	-	-	-	-	21,0	-	-	-	29°
-	-	-	-	-	11,5	-	-	-	48°
-	-	-	-	-	9,01	-	-	-	56°
-	-	-	-	-	3,82	-	-	-	75°
-	-	-	-	-	1,17	-	-	-	95°
-	-	-	-	-	0,68	-	-	-	102°

(*Pharm. Journ. Transact. 1886. 623.*)

Der Geruchstoff von Fiber Zibethicus. — Schon vielfach ist es versucht worden, den Geruchstoff des echten Moschus, als auch denjenigen der Bisamratte, für die Zwecke der Parfümerie zu isoliren, aber stets mit negativem Erfolg. E. B. Shuttleworth stellte neue Versuche an, welche jedoch gleichfalls nur ergaben, dass der Geruchstoff kein flüchtiges Oel, sondern wahrscheinlich ein Harz sei. Shuttleworth destillirte die Bisamsäcke mit Wasser und mit verdünntem Alkohol, erhielt aber in beiden Fällen ein nur wenig riechendes Destillat. Das beste Lösungsmittel für den Geruchstoff ist Alkohol, jedoch nimmt auch Aether denselben auf.

Der Geruchstoff des Moschusthiers ist nicht auf dieses beschränkt, sondern kommt noch in einer grösseren Anzahl von Thieren und Pflanzen vor; unter den ersteren ist der Moschusochse, die amerikanische und die indische Moschusratte, die Bisamkatze, unter den letzteren Erodium moschatum,

Malva moschata, Centaurea moschata zu nennen, auch entsteht ein ähnlich riechendes Product durch Einwirkung von Salpetersäure auf gewisse Oele; die Isolirung des Geruchstoffes ist aber bisher in keinem Falle gelungen.

Shuttleworth macht ferner noch einige Angaben über die Menge des Exports von den Fellen der canadischen Bisamratte. Es werden allein in der Stadt Toronto jährlich 100,000 Felle verkauft, welche zur Hälfte von männlichen Thieren stammen. Nimmt man das Durchschnittsgewicht des Sackes zu 18 Gran an, so beträgt die Menge des Zibeths 2000 Unzen. (*Canad. Pharm. Journ. Durch Pharm. Journ. Transact. 1886. 630.*)

Ausländische Drogen.

Bestandtheile von Illicium religiosum. — J. F. Eijkman hat diese Pflanze analysirt und sind folgende Thatsachen erwähnenswerth. Die Flüssigkeit, welche durch Destillation der Blätter und Früchte mit Wasser erhalten wurde, enthielt Eugenol, ferner ein Terpen, welchem der Autor den Namen Schikimen giebt und Safrol. Schikimen ist eine wohlriechende, farblose, klare, bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,865 und dem Siedepunkt 170°; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine prachtvolle orangegelbe Farbe, welche beim Erwärmen mit Salpetersäure in eine violette übergeht. In dem Destillationsrückstande sind noch aufgefunden worden Protokatechusäure, Schikiminsäure und Schikimipicrin. Der letzte dieser Körper bildet grosse, durchsichtige Krystalle; löslich in Alkohol und warmem Wasser, unlöslich in Aether, Chloroform und Petroleum, von neutraler Reaction und ausserordentlich bitterem Geschmack. (*Journ. Chem. Soc. I. 1886. Pharm. Journ. Transact. 1886. p. 632.*)

Fabiana imbricata. Pichi. — A. B. Lyons giebt eine mit Abbildungen versehene pharmacognostische und chemische Beschreibung der im Chilenischen „Pichi“ (Pitschi) genannten, zu den Solanaceae, Unterordnung Fabianeae, gehörigen Pflanze. Es ist ein Strauch oder kleiner Baum, der in seinem Habitus allerdings mehr einer Thuja als einer Solanacee ähnlich sieht, erst durch die Blüthen und Früchte giebt er sich als solche zu erkennen.

Die Droge ist sehr harzreich und von aromatischem Geruch und Geschmack; die grösseren Stücke (1 bis 2 cm im Durchmesser, sind bedeckt mit einer dünnen, sehr glatten, längsrissigen Rinde, deren Oberfläche mehr oder weniger deutlich höckerig und von graubrauner Farbe ist und hellere oder dunklere Stellen zeigt. Die Rinde hängt dem gelbweissen, compacten Holze fest an. Die kleineren Zweige, 2 bis 5 mm im Durchmesser, sind von dunklerer Farbe und zeigen abgestreift in regelmässigen Zwischenräumen die Narben der entfernten Blätter. Die Blätter sind sehr klein, anliegend und fast dachziegelartig gelegt. Die Blüthe, welche erst im zweiten Jahre erscheint, ist weiss, einen halben Zoll lang, viermal so lang als der trichterförmige Kelch. Die Frucht ist eine häutige, eiförmige Kapsel von hellbrauner Farbe, sie enthält vier Samen.

Was die chemische Untersuchung betrifft, so fand Lyons eine kleine Menge eines wahrscheinlich der Droge eigenthümlichen Alkaloïds, welches krystallisirbare, bitter schmeckende Salze bildet. Einen Namen hat dasselbe noch nicht erhalten, auch sind wegen unzureichender Mengen noch keine physiologischen Versuche angestellt. Ferner fanden sich eine krystallisirbare, neutrale, kohlenstoffreiche, geschmacklose, in Wasser unlösliche Substanz, ein fluorescirender, dem Aesculin ähnlicher Körper; flüchtiges Oel; ein bitteres, in grosser Menge vorhandenes Harz, löslich in Aether und Chloroform, wenig löslich in Wasser und Petroleumäther. Hiernach dürfte eine mit Alkohol bereitete Tinctur oder ein ätherisches oder weingeistiges Extract die Arzneikräfte der Droge, welche wohl auf den drei zuletzt genannten Körpern beruhen, am meisten in sich vereinigen. (*Amer. Journ. of Pharm. 1886. Seite 65.*)

Bixa orellana. Annatto. — Mit „Annatto“ bezeichnet man die bei uns unter dem Namen „Orlean“ bekannte Substanz, den aus dem Samen-

überzug der Bixa orellana hergestellten Farbstoff. W. Lawson hat eine Anzahl vergleichender Analysen gemacht, aus denen hervorgeht, dass sowohl die verschiedenen Handelssorten, als auch die einzelnen Marken unter sich in ihrem Werthe ausserordentlich verschieden sind. Der Wassergehalt differirte von 18 bis 69 Procent; bei guten Sorten beträgt er etwa 20 Procent. Extractivstoff fand sich zwischen 19 und 65 Procent; Harz zwischen 1 und 12, Asche zwischen 2 und 52 Procent. Auch die Zusammensetzung der Asche war eine sehr verschiedene. Nach W. Blyth soll eine gute Waare etwa 25 Wasser, 28 Harz, 22 Asche und 25 Extractivstoff enthalten. Dieser Zusammensetzung entsprach jedoch selbst die beste der von Lawson untersuchten Sorten nicht, denn dieselbe enthielt 38 Theile Wasser, 12 Harz, 20 Extractivstoff und 29 Asche. Alle andern Sorten waren augenscheinlich mehr oder weniger gefälscht. (*Pharm. Journ. Transact. 1886. Seite 645.*)

Nicotiana persica. Tumbeki. — Unter dem Namen Tumbeki kommt in den Consulatsberichten der besonders in Trebisonde einen grossen Handelsartikel bildende persische Tabak vor, dessen verschiedene Sorten, Shiraz, Kechan, Teheran alle von einer Stammpflanze, der Nicotiana persica, kommen. Holmes beschreibt die Sorten näher und führt noch die Mittheilungen einiger anderen Autoren an. Nach Hausknecht soll die Stammpflanze des Tumbeki Nicotiana rustica sein, nach Decandolle (Prodomus) dagegen der berühmte Tabak von Shiraz von Nicotiana persica abstammen.

Die Blätter, welche Holmes als Tumbeki aus Trebisonde und Konstantinopel erhielt, stimmten beide mit N. persica und nicht mit N. rustica überein, sie waren vollkommen ungestielt.

Der Tabak, welcher in der Türkei zur Füllung der sogenannten Wasserpfeifen verwendet wird, ist Tumbeki; er gilt als weit stärker als der gewöhnliche Tabak, und dies bestätigen auch die Analysen, welche von Eastes und Ince ausgeführt wurden. Die Resultate derselben mögen hier kurz verzeichnet sein.

	Ispahan.	Hidjaz.	Kechan.	Shiraz.
Nicotin	5,49	2,04	2,90	5,83
Zuckerartige Substanz	2,64	2,85	5,58	3,35
- nach dem Fällen mit Blei	2,51	2,80	5,33	3,49
In Wasser lösliches	42,0	42,3	39,9	55,6
- - unlösliches	58,0	57,7	60,1	44,4
Asche	22,0	28,5	28,5	26,1

Zur Bestimmung des Nicotins wurde sowohl die Bestimmung mit Mayers Reagens, als auch die Extraction mit ammoniakalischem Aether und darauf folgender Titrirung mit Schwefelsäure angewendet. (*Pharm. Journ. Transact. 1886. Seite 682.*)

Diss-Mutterkorn. — In den letzten Monaten sind dem Museum der englischen pharmaceutischen Gesellschaft sehr gute Proben von dem sogenannten „Ergot of Diss", „Diss-Mutterkorn", zugegangen, welche von Holmes näher beschrieben werden. Bei der Wichtigkeit, welche dem Gegenstande überhaupt und besonders zur Zeit wegen der hohen Preise des gewöhnlichen Mutterkorns zukommt, sei hier auf die interessanten Mittheilungen aufmerksam gemacht.

Bekanntlich kommt auch in Deutschland das Mutterkorn nicht nur auf Roggen, sondern auch auf verschiedenen anderen Gräsern und Cyperaceen vor und eine zu der letzteren Familie gehörige Pflanze ist „Ampelodesmos tenax Link", welche von den Arabern „Diss" genannt wird. Die Pflanze ist in Algerien sehr gemein und kommt auch in Corsica, Sicilien und Italien vor; sie wird 6 bis 10 Fuss hoch und hat verlängerte, etwas unterbrochene Rispen. Das Mutterkorn von dieser Pflanze ist, wenn klein, wenig gebogen; die grösseren Formen drehen sich spiralförmig von rechts nach links; sie werden 6 bis 9 cm lang, also bedeutend länger als unser gewöhnliches Mutterkorn; an der inneren Seite haben sie eine Längsfurche. Das Diss-

Mutterkorn wird während der Monate Juni, Juli und August bei trockenem Wetter gesammelt; wenn es später gesammelt wird, scheint es schon unter dem Einfluss der Sonne etwas gelitten zu haben, doch enthält es im September weniger Oel. Es hält sich an einem trockenen Orte sehr gut und ist weniger hygroskopisch als das Mutterkorn des Roggens. Nach Lallemand wurden aus dem Diss-Mutterkorn 30 Procent Oel und 2,3 Procent Ergotin (Wiggers) gewonnen. Wenn auch auf die letztere Angabe kein besonderes Gewicht zu legen ist, so sollte die Thatsache, dass das Diss-Mutterkorn im Allgemeinen weniger Oel enthält und auch weniger hygroskopisch, daher viel haltbarer ist, doch zu vergleichenden Versuchen mit dem Roggen-Mutterkorn auffordern. Nach den bisher angestellten Versuchen französischer Aerzte ist das Diss-Mutterkorn von doppelt so starker Wirkung als das gewöhnliche. Da es auf den englischen Markt immer in genügender Menge und zu einem sehr niedrigen Preise kommt, dürften auch diese Gründe für den Versuch einer allgemeineren Anwendung sprechen. *(Pharm. Journ. Transact. 1886. Seite 684.)* Dr. *O. S.*

C. Bücherschau.

E. Erlenmeyer's Lehrbuch der organischen Chemie. Zweiter Theil. Die aromatischen Verbindungen. Begonnen von Dr. Richard Meyer, fortgesetzt von Dr. Heinrich Goldschmidt, Professor am Eidgen. Polytechnikum in Zürich. Fünfte Lieferung. Leipzig. C. F. Winter'sche Verlagshandlung. — Wie früher schon mitgetheilt wurde, hatte R. Meyer von Erlenmeyer's vollständigem Lehrbuche der organischen Chemie die aromatischen Verbindungen zur selbstständigen Bearbeitung übernommen. Inzwischen ist R. Meyer durch andere Berufsgeschäfte an der Fortsetzung seiner Arbeit verhindert worden, die nunmehr auf Prof. Goldschmidt übergegangen ist. Die vorliegende fünfte Lieferung behandelt in derselben vorzüglichen Weise, wie sie bei den früheren Lieferungen schon anerkannt worden ist, die Anilide der Thiokohlensäure, der Oxal- und Thiooxalsäure, der Malonsäure, Bernsteinsäure u. s. w., sodann die Anilidosäuren und die Halogen- und Nitrosubstitutionsprodukte des Anilins.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Analytische Chemie für den Gebrauch im Laboratorium und für das Selbststudium von N. Menschutkin, Professor an der Universität zu St. Petersburg. Deutsche Ausgabe, unter Mitwirkung des Verfassers übersetzt von Dr. O. Bach. Zweite verbesserte Auflage. Leipzig, Verlag von Quandt und Händel. 1886. — Verfasser stellt sich in dem vorliegenden, ziemlich umfangreichen Lehrbuche die Aufgabe, den Lernenden nicht allein mit dem grossen Materiale der analytischen Chemie vertraut zu machen, sondern auch ihn durch das Studium der allgemeinen Eigenschaften der abgehandelten Elemente und Verbindungen dahin zu führen, hieraus die betreffenden Reactionen und Umsetzungen selbst abzuleiten.

Das Werk zerfällt in 6 Theile, in deren ersterem, welcher beinahe die Hälfte des Buches umfasst, Verf. die Metalle in der gebräuchlichen Gruppirung behandelt, während der zweite Theil den Metalloïden, ihrem Nachweise und ihrer quantitativen Bestimmung gewidmet ist. Die 3 folgenden Abschnitte geben Beispiele zur qualitativen, quantitativen und Maassanalyse, die sehr gut gewählt und durchgeführt wird. Den sechsten Theil endlich bildet die Analyse der organischen Verbindungen.

Menschutkin's Lehrbuch entspricht durchaus den berechtigten Anforderungen und wird jedenfalls auch in Deutschland sich viele Freunde erwerben. Die deutsche Uebertragung ist im Allgemeinen geläufig, von einigen Härten abgesehen, die mit Leichtigkeit zu vermeiden gewesen wären. So z. B. ist folgender Satz für ein nur einigermaassen feinfühliges Ohr geradezu entsetzlich: „Wenn man die Elemente oder ihre Verbindungen in Wechselwirkung bringt, so ruft man, wie man sagt, eine Reaction hervor". Aehnliche Sätze, in denen das „man" greulicher Weise 2, 3 ja 4 Mal wiederkehrt, sind fast auf jeder Seite zu finden. Es ist eine bedauernswerthe, aber nicht abzuleugnende Thatsache, dass so viele chemische Schriftsteller in der Handhabung unserer Muttersprache mehr wie salopp verfahren zu dürfen glauben.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

La Mortala, der Garten des Herrn Thomas Hanbury, von Professor Dr. F. A. Flückiger. Strassburg, Druckerei von G. Fischbach. — In dem vorliegenden 30 Seiten fassenden Schriftchen giebt uns der Herr Verfasser ein anschauliches Bild von der landschaftlich überaus reizend auf italienischem Boden, in der Nähe von Montone, mit dem Blick auf das Becken von Villafranca und das baumreiche Gestade von Bordighera gelegenen Besitzung. Der etwa 40 Hectar fassende Garten ist so reich an botanischen Schätzen, einheimischen sowohl wie aus den verschiedenen Ländern der Erde eingeführten und mit Erfolg cultivirten Bäumen und Sträuchern, die Bodenentwickelung eine überaus wechselvolle. Aus alle den verschiedenen Anlagen tritt dem Besucher eine Fülle von Eindrücken entgegen, überall trifft er auf wirkungsvoll zu Gruppen zusammengestellte Pflanzenfamilien, gleich am Eingange eine solche von australischen Acacien-Arten — A. armata, A. cyanophylla, A. nemophylla, A. excelsa, A. horrida etc. —, weiterhin findet er eine grosse Zahl von schlanken wie kurzstämmigen Palmen — Cocos australis, botryophora und flexuosa, Livistonia, Chamaerops etc. Gruppen von Coniferen sind gebildet aus Pinus halepensis, P. Pinaster, canariensis, insignis u. a., Cupressus sempervirens und macrocarpa, neben dem einheimischen Juniperus Oxycedrus, J. drupacea, verschiedene Thuja- und Taxodium-Arten, Araucaria excelsa, Bidwillii und Cuninghamia, an die sich Casuarinen anschliessen. Neben dem Eucalypteus globulus ragen noch in 30 Meter hohen Stämmen E. amygdalin., coccifera, coriacea, pendula etc. hervor. Durch mindestens gleich starken Geruch hervortretend ist noch die an den Küsten Californiens einheimische Oresdaphne californic. Nees., ein prachtvoller Baum, zu erwähnen. Von mächtiger Wirkung durch ihre auffallenden Formen sind auch die in Gruppen zusammengestellten Mexicaner Agave — A. ferox, Rumphii, juccaefol. etc. — und Aloës-Arten — A. arboresc. africana, Hanburii etc. — Unter und zwischen diesen gedeihen Cactus und Stapelien, überziehen und schmücken Mesembryanthemum-Arten das schattenlose Gestein. Durch zahlreiche in- und ausländische Arten vertreten ist auch das Genus Euphorbia. Dass die Einführung und Acclimatisation der vielen ausländischen Species nur durch verständnissvolle Behandlung, unermüdliche Beobachtung, Fürsorge und Hingabe möglich geworden, liegt auf der Hand und verdient volle Anerkennung. Dass sich zwischen den gepflegten Pflanzen auch die einheimische reichhaltige Flora eingebürgert, wird vom Verf. besonders hervorgehoben und auf die vorzugsweise vertretene Species hingewiesen. Sehr lehrreich und werthvoll sind die vielfachen Bemerkungen, die der Herr Verf. bei Aufzählung der ausländischen Species in Bezug auf besondere Eigenschaften, medicinische und gewerbliche Verwendung, Vaterland etc. angefügt hat.

Es würde zu weit führen, auf alle die botanischen Schätze, die der Garten bietet, noch näher einzugehen, die gegebenen Hinweise sollen nur dazu dienen, alle, die für Pflanzen und Pflanzen-Gärten grösseres Interesse haben, auf das Buch aufmerksam zu machen und ihnen zur eigenen Durchsicht zu empfehlen.

Jena. *Bertram.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 11. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Dr. E. Reichardt.

Ueber den Bitterstoff der Kalmuswurzel.

Von Dr. Hermann Thoms in Jena.

Die erste und einzige wissenschaftliche Arbeit über das bittere Princip der Kalmuswurzel (des Rhizoms von Acorus Calamus L., Aroideae) hat August Faust im Jahre 1867 im „Archiv der Pharmacie" (132, 214) veröffentlicht. Zur Gewinnung des Bitterstoffes werden nach Faust ungeschälte Kalmuswurzeln wiederholt mit Regenwasser ausgekocht, die abgepressten Flüssigkeiten auf das Gewicht der angewandten Wurzeln verdampft und mit einem gleichen Volum Alkohol versetzt, wodurch sich ein grosser Theil hier gleichgültiger Körper abscheidet. Die abkolirte Flüssigkeit wird mit Bleizucker und Bleiessig so lange vermischt, bis noch ein Niederschlag entsteht, von diesem nach einiger Zeit abfiltrirt und endlich vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff oder durch eine Glaubersalzlösung befreit. Der abermals filtrirten Flüssigkeit entzieht man den Weingeist durch Destillation, dampft sie auf den fünften Theil des Gewichtes der angewandten Wurzeln ein, macht sie mit Natronlauge alkalisch und schüttelt sie mit je dem halben Volum Aether aus. Nach dem Abheben und dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein weicher, harzartiger Körper zurück von der Farbe des gereinigten Honigs und einem Geschmacke, der an Kalmus in hohem Grade erinnert. Aus fünf Pfund Kalmuswurzeln wurde eine Drachme Ausbeute erhalten, was einem Procentgehalt von 0,15 entspricht.

Dieser Körper, welchen Faust mit dem Namen **Acorin** bezeichnet, lässt sich nicht in einen festen Zustand bringen. Nach Faust's Angaben vermochte weder monatelanges Stehen über Schwefelsäure, noch wochenlanges Erhitzen auf 100° C. ihn auszutrocknen. Es bleibt in beiden Fällen eine klebrige, harzartige Masse zurück. Längeres und namentlich höheres Erhitzen bis auf etwa 120° C.

trocknet den Körper zwar etwas mehr aus, scheint aber auch zersetzend auf ihn einzuwirken, wenigstens wird hierbei seine Farbe dunkler, bis beinahe schwarz. Auch oft wiederholtes Fällen des Acorins aus seiner ätherischen Lösung durch Benzol schied es stets wieder in balsamartigem Zustand ab.

Faust stand von einer Elementaranalyse dieses Körpers ab, da ihm die vollständige Unfähigkeit desselben zu krystallisiren oder auch nur den festen Zustand anzunehmen keine Sicherheit dafür geben konnte, dass er das Acorin in genügender Reinheit besass und begnügte sich daher mit folgender kurzen Charakteristik:

Das Acorin ist eine honiggelbe, weiche, harzartige Masse von ausgezeichnet bitter-aromatischem Kalmusgeschmack. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether und ist aus ersterer Lösung durch Wasser, aus letzterer durch Benzol fällbar. In weingeistiger Lösung färbt es rothes Lackmuspapier ganz schwach blau.

In Salzzäure ist es schwierig, aber vollständig löslich, ohne die Säure zu neutralisiren. Eine solche Lösung mit Chloriden des Goldes und Platins vermischt reducirt diese nach einiger Zeit.

Phosphormolybdänsaures Natron fällt die Lösung des Acorins in Säuren, wobei ebenfalls nach einiger Zeit eine Reduction der Molybdänsäure zu blauem Molybdänoxyd eintritt. Ferner wird Acorin gefällt durch Gerbsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium und Jodwasser, durch letzteres kermesfarbig. Das Acorin entwickelt beim Glühen mit Natronkalk Ammoniak. Aus Fehling'scher Lösung reducirt es Kupferoxydul. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Acorin in Zucker und eine andere harzartige, stickstoffhaltige Substanz, deren physikalische Eigenschaften ebenso unangenehme sind wie die des Acorins.

Barytwasser bewirkt beim Kochen mit Acorin ebenfalls Spaltung in Zucker und einen harzartigen Körper.

Das Acorin ist demnach als ein stickstoffhaltiges Glykosid zu betrachten.

Dieser Arbeit Faust's folgend hat Prof. Hilger in der Bearbeitung der II. Auflage von Husemann's „Die Pflanzenstoffe" (I, 414) der Ansicht Raum gegeben, dass das Acorin vielleicht zu den Alkaloïden zu zählen sei.

Um in diese schwebende Frage genügende Klarheit zu bringen, unternahm ich auf Veranlassung und unter gütiger Leitung des Herrn Prof. Dr. Reichardt in dessen Laboratorium eine nochmalige

eingehende Untersuchung des Kalmusbitterstoffs und gebe im Folgenden die Resultate derselben.

Zunächst lag mir daran, den Bitterstoff in möglichster Reinheit zu erhalten.

Zur Ausziehung der bittern Stoffe aus den Pflanzen oder Pflanzentheilen dienen entweder Wasser oder Weingeist, nur in seltenen Fällen Aether. Die Gewinnung reiner Bitterstoffe scheitert oft daran, dass man genöthigt ist, sehr grosse Mengen von Material anzuwenden und dazu selbstverständlich grosser Mengen von Lösungsmitteln .bedarf. Man muss daher darauf bedacht sein, der Flüssigkeit möglichst rasch den Bitterstoff zu entziehen, wozu sich besonders die thierische Kohle (Knochenkohle) als ausserordentlich geeignet erwiesen hat.

Schon Hopff (Brandes Archiv XXXVIII, 28) giebt an, dass die Holzkohle, sowie auch besonders die Thierkohle mehreren bitteren Pflanzenstoffen das bittere Princip entziehe, entweder schon in der Kälte, oder doch sicher beim Kochen. Auch Warrington, Weppen und andere Chemiker beobachteten, dass besonders die Thierkohle fähig ist, Bitterstoffe aufzunehmen, welcher Ansicht sich Lebourdois (Annales de Chimie et Pharm. 3. XXIV, 58 — daraus L—K. Jahrb. 1847—48, 808) und später Bley (Archiv der Pharmacie 61, 141) durchaus anschliessen. Auch nach Kromayer („Die Bitterstoffe.“, Erlangen 1861 p. 18) eignet sich die Knochenkohle zur Entbitterung von Pflanzenauszügen am besten und zwar in feingekörntem Zustand, weil nur dann ein leichtes und rasches Auswaschen möglich ist, während die gepulverte Thierkohle (Beinschwarz) nach dieser Richtung hin manche Uebelstände zeigt.

Kromayer schlägt vor, die Kohle vorher anhaltend mit Wasser auszukochen, um kleine Mengen ammoniakalischer Producte zu entfernen und sie dann frisch auszuglühen.

Die zu entbitternden Flüssigkeiten werden entweder direct oder nach vorheriger Concentration mit Thierkohle digerirt oder aber auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten wird dieselbe mit kaltem oder lauwarmem Wasser gut ausgewaschen, und dann der Bitterstoff mit heissem Alkohol ausgezogen.

Diese neuerdings mehrfach mit Erfolg angewandte und besonders von Reichardt warm befürwortete Methode der Gewinnung reiner Bitterstoffe, veranlasste mich, auch den Kalmusbitterstoff auf diese Weise darzustellen.

Zu dem Zwecke wurden zu einem vorläufigen Versuch 300 g frischer, ungeschälter, klein geschnittener und gut ausgetrockneter Kalmuswurzeln mit Wasser eine Stunde lang ausgekocht, kolirt nochmals mit heissem Wasser nachgewaschen und stark gepresst, Die vereinigten stark bitter schmeckenden Auszüge wurden mit frisch ausgeglühter Knochenkohle unter häufigem Umschütteln zwei Tage lang digerirt, nach welcher Zeit eine vollständige Entbitterung der Flüssigkeit erfolgt war.

Die Kohle wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser so lange ausgewaschen, als noch eine Trübung des Filtrats sich zeigte. Nach dem Austrocknen der Kohle im Wasserbade und Kochen derselben mit 90 Proc. Alkohol wurde vom alkoholischen Filtrat der Alkohol abdestillirt, bis ein von ausgeschiedenem Bitterstoff trübe gefärbter wässriger Rückstand hinterblieb. Die letzten Antheile ätherischen Oels konnten durch Erwärmen desselben auf dem Wasserbad entfernt werden. Der in öligen Tropfen auf der bräunlich gefärbten Flüssigkeit schwimmende Körper ging durch Ausschütteln mit Aether in diesen über. Nach Abdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb ein honiggelber Balsam von schwach-aromatischem, an Kalmus erinnernden Geruch und von stark bitter-aromatischem Geschmack. Die Ausbeute des so gewonnenen Bitterstoffs betrug 0,293 g.

Andrerseits wurden 300 g Kalmuswurzeln mit destillirtem Wasser zwei Tage lang digerirt, nach dem Koliren mit destillirtem Wasser gut ausgewaschen und stark gepresst. Die vereinigten Auszüge wurden wie oben in derselben Weise mit Thierkohle entbittert und wie weiter angegeben behandelt. Die Ausbeute an Bitterstoff, welcher dieselben physikalischen Eigenschaften zeigt wie der durch warme Extraction der Wurzeln erhaltene, betrug 0,421 g.

Aus 300 g geschälter Kalmuswurzeln konnten nach dieser Methode nur 0,207 g Bitterstoff erhalten werden.

Aus diesen Vorversuchen geht hervor, dass bei der Darstellung des Bitterstoffs ungeschälte Kalmuswurzeln mit kaltem Wasser extrahirt die ergiebigste Ausbeute liefern. Die nachfolgenden Versuche werden überhaupt beweisen, dass beim Kochen der Kalmuswurzeln mit Wasser eine theilweise Spaltung des Bitterstoffs stattfindet.

Zur Darstellung einer grösseren Menge Bitterstoffs nahm ich 12 Kilo frischer und nach dem Trocknen noch sehr kräftig nach ätherischem Oel riechender Kalmuswurzeln in Arbeit. Dieselben wurden bei einer Temperatur bis 20° C. zwei Tage unter häufigem

Umrühren mit der fünffachen Menge destillirten Wassers behandelt, nach Abpressen des Auszugs noch einmal mit destillirtem Wasser angerührt und von neuem gepresst. Die vereinigten filtrirten Auszüge liessen sich durch frisch ausgewaschene und geglühte Knochenkohle nach zwei Tagen vollständig entbittern. Die Knochenkohle wurde auf dem Filter gesammelt und wie oben angegeben weiter behandelt. Die von der Aether-Ausschüttelung zurückbleibende, bräunlich gefärbte wässrige Flüssigkeit wurde zur Extractdicke eingedampft und zu weiteren Versuchen vorläufig bei Seite gestellt (siehe p. 481).

Der nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene und über conc. Schwefelsäure mehrere Tage ausgetrocknete Bitterstoff wog 22,25 g, was einem Procentgehalt von 0,1854 der Wurzeln an Bitterstoff entspricht.

Letzterer erwies sich im Gegensatz zu Faust's Mittheilungen als vollkommen **stickstofffrei**, indem weder beim Glühen mit metallischem Natrium eine Cyanbildung vor sich ging, noch beim Glühen mit Natronkalk eine Ammoniak-Entwickelung bemerkt werden konnte.

Der von mir dargestellte Bitterstoff ist ein dicker, honiggelber, klarer, schwach aromatisch riechender und stark bitter-aromatisch schmeckender Balsam von neutraler Reaction. In Wasser, in verdünnten Säuren und in Alkalien ist derselbe nicht löslich, während Faust in seiner Arbeit angiebt, dass Salzsäure zwar schwierig, aber eine vollständige Lösung bewirkt. Hieraus, sowie besonders aus der Abwesenheit von Stickstoff in dem von mir dargestellten Bitterstoff geht hervor, dass Faust das bittere Princip der Kalmuswurzeln nicht in genügender Reinheit besessen hat. Die späteren Versuche werden lehren, mit welcher Verunreinigung des Kalmusbitterstoffs Faust gearbeitet hat.

Eigenschaften des Acorins.

Das Acorin, welchen Namen ich für den Kalmusbitterstoff festhalten möchte, ist ein dicker, klarer, stark bitter schmeckender Balsam, welcher in Wasser, in verdünnten Säuren und in Alkalien unlöslich, hingegen sich sehr leicht und vollständig löst in absolutem Alkohol, in Methylalkohol, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton. Die alkoholische Lösung beginnt erst beim Verdünnen mit dem zweifachen Volum Wasser sich zu trüben. Bei längerem Erhitzen des Acorins mit verdünnten Säuren oder Alkalien macht sich ein Geruch nach ätherischem Oel deutlich bemerk-

bar, indem der Bitterstoff eine dunklere Färbung annimmt. In dem Filtrat kann durch Fehling'sche Lösung eine schwache Zuckerreaction nachgewiesen werden.

Der Versuch, aus den Lösungsmitteln des Acorins dasselbe in krystallinischer Form zu erhalten, blieb erfolglos. Selbst beim freiwilligen Verdunstenlassen über conc. Schwefelsäure schied sich stets wieder ein honiggelber, dicker Balsam ab.

Auch durch hohe Kältemischungen
gleiche Theile Kochsalz und Schnee = — 17 %
gleiche Theile Chlorcalcium und Schnee = — 48 %
konnte das Acorin nicht in den festen Aggregatzustand übergeführt werden. Die alkoholische Lösung mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und in den Dialysator gegeben, liess nach mehreren Tagen den Bitterstoff durch die Membran passiren, ohne dass auch auf diese Weise eine Krystallisation zu erhalten gewesen wäre.

Es wurde daher versucht, den Bitterstoff im Luftbade bis zum constanten Gewicht auszutrocknen.

1,331 g Acorin wogen

nach	einstündigem	Erhitzen	bei	60° C.	= 1,228	g
„	„	„	„	70°	= 1,2125	„
„	„	„	„	75°	= 1,20825	„
„	„	„	„	80°	= 1,2055	„
„	„	„	„	85°	= 1,2055	„
„	„	„	„	90°	= 1,1643	„

Zugleich trat beim Erhitzen über 85° C. hinaus eine deutliche Dunklerfärbung ein, das Zeichen einer rasch vor sich gehenden Zersetzung. Es wurde eine grössere Menge Acorin bei 80° C. mehrere Stunden im Luftbade ausgetrocknet, bis ein Gewichtsverlust nicht mehr stattfand, und von diesem Körper, der eine genügende Reinheit versprach, drei Elementaranalysen ausgeführt.

Elementaranalysen des Acorins.

Die Verbrennung geschah im Sauerstoffgasstrom mittelst Kupferoxyds.

I. 0,27775 Substanz gaben:
0,7475 CO^2 = 73,39 % C.
0,257 H^2O = 10,28 % H.

II. 0,16025 Substanz gaben:

0,43025 CO^2 = 73,22 % C.
0,14475 H^2O = 10,04 % H.

III. 0,177 Substanz gaben:

0,4755 CO^2 = 73,27 % C.
0,16125 H^2O = 10,12 % H.

	Gefunden: I.	II.	III.		Berechnet:
C =	73,39	73,22	73,27	$C^6H^{10}O$.	C = 73,47
H =	10,28	10,04	10,12		H = 10,20
O =	16,33	16,74	16,61		O = 16,33
	100,00	100,00	100,00		100,00

Zwei Gramm des Acorins wurden in wässerig-alkoholischer Lösung der Dialyse unterworfen. Das auf diese Weise erhaltene Product ergab nach andauerndem Austrocknen bei 80 ° C. elementaranalytisch bestimmt folgende Resultate:

IV. 0,2115 Substanz lieferten:

0,56925 CO^2 = 73,40 % C.
0,19375 H^2O = 10,17 % H,

welche Zahlen dem für die empirische Formel $C^6H^{10}O$ berechneten Procentgehalt entsprechen.

Spaltung des Acorins.

Der beim Kochen des Bitterstoffs mit verdünnten Säuren oder Alkalien auftretende Zuckergehalt veranlasste mich, zunächst zu versuchen, aus der bei diesen Spaltungen sich bildenden Quantität Zucker zu der Molekularformel des Acorins zu gelangen.

I. 1,14525 g bei 80 ° C. ausgetrockneter Bitterstoff wurden mit 20 g 20fach verdünnter Schwefelsäure zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit begann sich nach kurzer Einwirkung zu trüben, wobei sich ein deutlicher Geruch nach ätherischem Oel bemerkbar machte. Die von dem abgeschiedenen, dunkler gefärbten, harzartigen Körper durch Filtration getrennte Flüssigkeit ergab, mit Fehling'scher Lösung behandelt, einen Zuckergehalt von 0,02445, was einem Procentgehalt von

$$\frac{0,02445 \times 100}{1,14525} = 2,13\ \%$$

entspricht.

II. 0,7895 g Acorin mit 20 g 20fach verdünnter Salpetersäure zwei Stunden über freiem Feuer gekocht, ergaben in der vom harzartigen Körper befreiten Flüssigkeit

$$0{,}0156 \text{ Zucker} = \frac{0{,}0156 \times 100}{0{,}7805} \quad 1{,}98 = \%.$$

III. 0,695 g Acorin mit 20 g 20fach verdünnter Salzsäure zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt ergaben

$$0{,}0103 \text{ Zucker} = \frac{0{,}0103 \times 100}{0{,}695} = 1{,}482\ \%.$$

IV. 0,81725 g Acorin mit 20 g 20fach verdünnter Salzsäure 10 Stunden lang über freiem Feuer gekocht ergaben

$$0{,}0124 \text{ Zucker} = \frac{0{,}0124 \times 100}{0{,}81725} = 1{,}517\ \%.$$

V. 0,456 g Acorin wurden in 20 g absoluten Alkohols gelöst, mit 1 g conc. Schwefelsäure versetzt und zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die dunkelweinrothe Flüssigkeit wurde mit Natriumcarbonatlösung neutralisirt, zur Trockene verdunstet, und der Rückstand mit weingeisthaltigem Wasser aufgenommen. Es hinterblieb ein harzartiger Körper, während in dem Filtrat mit Fehling'scher Lösung

$$0{,}0205 \text{ Zucker} = \frac{0{,}0205 \times 100}{0{,}456} = 4{,}49\ \%$$

nachgewiesen werden konnte.

VI. 0,3755 g Acorin wurden mit 20 g Natronlauge (1+19) auf dem Wasserbade zwei Stunden erwärmt. Auch hierbei liess sich ein deutlicher Geruch nach ätherischem Oel wahrnehmen. Die von dem harzartigen Körper abfiltrirte Flüssigkeit enthielt

$$0{,}0062 \text{ Zucker} = \frac{0{,}0062 \times 100}{0{,}3755} = 1{,}65\ \%.$$

VII. 0,411 g Acorin mit 20 g Natronlauge (1 + 19) über freiem Feuer am Rückflusskühler 10 Stunden lang gekocht ergaben

$$0{,}00575 \text{ Zucker} = \frac{0{,}00575 \times 100}{0{,}411} = 1{,}39\ \%.$$

Aus den ungleichen Resultaten der vorstehenden Versuche geht hervor, dass die auf diese Weise versuchte Spaltung des Acorins nur unvollkommen stattfindet. Es liegt die Vermuthung nahe, dass der Bitterstoff einer sehr leichten Oxydation zu einem harzartigen Körper fähig ist, welcher sich weiteren Einwirkungen hartnäckig

widersetzt. Um daher den Bittertoff vor den Oxydationswirkungen des atmosphärischen Sauerstoffs zu schützen, wurde versucht in einem lebhaften Wasserstoffstrom Spaltungen mit Säuren und mit Alkalien zu bewirken.

Zu dem Zwecke wurden

VIII. 0,513 g Bitterstoff mit 20 g verdünnter Salzsäure (2 g HCl vom spec. Gew. 1,124 und 18 g Wasser) auf dem Wasserbade erwärmt und ein lebhafter Wasserstoffstrom während des Erwärmens hindurchgeleitet. Nach etwa einstündiger Erwärmung war die Zersetzung des Acorins beendet und im schwach gelb gefärbten Rückstand wurden 0,1587 Zucker bestimmt

$$= \frac{0{,}1587 \times 100}{0{,}513} = 29{,}887\ \%.$$

IX. 0,62125 g Acorin in derselben Weise behandelt lieferten

$$0{,}186 \text{ Zucker} = \frac{0{,}186 \times 100}{0{,}62125} = 29{,}94\ \%.$$

X. 0,473 g Acorin mit 20 g Natronlauge (1 + 19) auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrom behandelt ergaben

$$0{,}144 \text{ Zucker} = \frac{0{,}144 \times 100}{0{,}437} = 30{,}44\ \%.$$

XI. 0,369 g Acorin in derselben Weise behandelt lieferten

$$0{,}112 \text{ Zucker} = \frac{0{,}112 \times 100}{0{,}369} = 30{,}32\ \%.$$

Die Spaltung des Acorins in ätherisches Oel und Zucker führt daher zu folgender Gleichung, wenn die Formel für ersteres $C^{10}H^{16}$ angenommen wird:[1]

$$6\,C^6H^{10}O = 3\,C^{10}H^{16} + C^6H^{12}O^6.$$

$$\text{Berechnung: } \underbrace{6\,C^6H^{10}O}_{588} : \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{180} = 100 : x$$

$$x = \frac{180 \times 100}{588} = 30{,}61\ \%,$$

wonach die rationelle Formel des **Acorins** $C^{36}H^{60}O^6$ angenommen werden muss.

Weitere Spaltungsversuche des Acorins.

XII. Spaltung durch Emulsin.

0,456 g Acorin wurden mit einer Mandelemulsion (aus süssen Mandeln) unter häufigem Umschütteln einer Temperatur von 30° C.

1) Vergl. Untersuchung des ätherischen Oels! p. 474.



ausgesetzt und zwar in einem verschlossenen Gefässe. Schon nach zwölfstündiger Einwirkung war eine vollständige Zersetzung erzielt. Der zur Trockene verdunstete Rückstand wurde mittelst Aethers vom Oel befreit, von neuem mit Wasser aufgenommen und in dieser Lösung der Zucker bestimmt.

$$\text{Gefunden: } 0{,}1392 \text{ Zucker} = \frac{1392 \times 100}{0{,}456} = 30{,}52\,\%.$$

XIII. Spaltung durch Hefe.

0,2795 g Acorin mit frischer Hefe einer Temperatur von 25° C. mehrere Tage ausgesetzt, wurden zwar theilweise zersetzt, doch konnte in dem Filtrat Zucker nicht nachgewiesen werden.

XIV. Spaltung durch Speichel.

0,195 g Acorin mit Speichel bei 25° C. erwärmt erlitten ebenfalls eine Zersetzung, doch entsprach die Zuckerbestimmung nicht dem gewünschten Erfolge.

XV. Spaltung durch Wasserdämpfe.

Ueber 0,312 g Acorin wurden im lebhaften Strom überhitzte Wasserdämpfe geleitet und das mit den Wasserdämpfen entweichende ätherische Oel in der Vorlage condensirt. Eine vollständige Zersetzung konnte auch auf diese Weise nicht bewirkt werden.

Das Filtrat des Rückstandes enthielt

$$0{,}0242 \text{ Zucker} = \frac{0{,}0242 \times 100}{0{,}312} = 7{,}75\,\%.$$

Untersuchung des bei der Spaltung des Acorins auftretenden ätherischen Oels.

Eine grössere Menge Acorin wurde zur Gewinnung des ätherischen Oels im Wasserstoffstrom mit verdünnter Natronlauge zerlegt und das mit den Wasserdämpfen entweichende ätherische Oel in einer Vorlage gesammelt. Auf dem wässrigen Destillat schied sich eine Oelschicht ab, welche sorgfältig abgehoben und über conc. Schwefelsäure getrocknet wurde. Die letzten Theile ätherischen Oeles wurden dem Destillat mit Aether entzogen. Auf diese Weise konnten c. 3 g Oel gewonnen werden, welches den charakteristischen Geruch des Kalmus hatte.

Die eingehendste Untersuchung des Kalmusöls geschah von A. Kurbatow und findet sich mitgetheilt in den „Berichten der Chem.

Gesellschaft" (1873, II. 1210 (Sitzung vom 13./25. September 1873.) Kurbatow unterwarf das Oel der fractionirten Destillation. Während der Destillation steigt der Siedepunkt von 140° bis 280° C. Das bis 170° C. übergehende Oel wurde sorgfältig fractionirt und gab eine ansehnliche Menge Product bei 158 bis 159° C. siedend. Die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffs entsprach der Formel $C^{10}H^{16}$. Er besitzt einen terpentinartigen Geruch, ist wasserklar, löst sich in Alkohol und Aether und hat bei 0° das spec. Gewicht 0,8793. Mit trockener Salzsäure verbindet er sich zu einer krystallinischen Masse, die ungefähr bei 65° C. schmilzt. Der bei 240° bis 270° C. übergehende Antheil gab bei sorgfältiger Fractionirung eine bei 250°—255° C. siedende, bläulich gefärbte Flüssigkeit. Die Färbung verschwindet beim Kochen des Oels mit metallischem Natrium, und der Kohlenwassertoff siedet sodann bei 255°—288° C. Die Zusammensetzung desselben ist $C^{10}H^{16}$. Er löst sich schwer in Alkohol, leicht in Aether und verbindet sich nicht mit trockener Chlorwasserstoffsäure.

Das von mir durch Zerlegung des Acorins erhaltene ätherische Oel wurde diesen Angaben zu Folge einer fractionirten Destillation unterworfen und das bis 170° C. übergehende Product gesammelt und der Elementaranalyse unterworfen, nachdem dasselbe über conc. Schwefelsäure nochmals ausgetrocknet war.

Elementaranalysen des ätherischen Oels.

I. 0,124 Substanz gaben

0,39975 CO^2 = 87,92 % C.
0,133 H^2O = 11,91 % H.

II. 0,1415 Substanz gaben

0,45675 CO^2 = 88,03 % C.
0,149 H^2O = 11,70 % H.

Gefunden:

	I.	II.	
C =	87,92	88,03	$C^{10}H^{16}$
H =	11,91	11,70	
	99,83	99,73	

Berechnet:

C =	88,24 %
H =	11,76 %
	100,00 %

Diese Ergebnisse der Elementaranalysen beweisen zur Genüge, dass das bei der Spaltung des Acorins neben Zucker auftretende Product sowohl hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung als

auch der physikalischen Eigenschaften eine vollkommene Identität mit dem ätherischen Oel der Kalmuswurzel besitzt, und dass daher die für die Spaltung des Acorins angegebene Gleichung die richtige sein muss.

Acoretin.

Das beim Kochen des Acorins mit verd. Säuren oder Alkalien gebildete Harz mehrmals mit destillirtem Wasser ausgewaschen und über conc. Schwefelsäure getrocknet bildet einen dunkelbraun gefärbten, kratzend bitter schmeckenden, schwach aromatisch riechenden, zäh flüssigen Körper von neutraler Reaction, welchem ich den Namen Acoretin gebe. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, hingegen erwies es sich als unlöslich in Benzin. Aus allen seinen Lösungsmitteln schied sich das Harz beim Verdunsten wieder amorph ab. Aus alkoholischer Lösung lässt es sich durch ein gleiches Volum Wasser leicht und vollständig ausfällen.

0,895 über conc. Schwefelsäure ausgetrocknetes Harz wogen

nach einstündigem Erhitzen bei 60° C. — 0,876
" " " " 70° " — 0,869
" " " " 75° " — 0,866
" " " " 80° " — 0,866
" " " " 85° " — 0,866
" " " " 90° " — 0,8655
" " " " 95° " — 0,859.

Von dem bei 80° C. ausgetrockneten Harz wurden daher drei Elementaranalysen ausgeführt.

Elementaranalysen des Acoretins.

I. 0,143 Substanz gaben
0,3745 CO^2 = 71,42 % C.
0,1275 H^2O = 9,91 % H.

II. 0,129 Substanz gaben
0,33925 CO^2 = 71,72 % C.
0,11225 H^2O = 9,66 % H.

III. 0,201 Substanz gaben
0,529 CO^2 = 71,78 % C.
0,175 H^2O = 9,68 % H.

Gefunden:					Berechnet:
	I.	II.	III.		
C =	71,42	71,72	71,78	$C^{36}H^{58}O^{7}$	C = 71,76 %
H =	9,91	9,66	9,68		H = 9,63 %
O =	18,67	18,62	18,54		O = 18,61 %
	100,00	100,00	100,00		100,00

Die Formel des Acoretins $C^{36}H^{58}O^{7}$ erklärt sich dadurch, dass aus dem Bitterstoff unter Oxydation ein Wasseraustritt nach folgender Gleichung erfolgt:

$$C^{36}H^{60}O^{6} + 2O = C^{36}H^{58}O^{7} + H^{2}O.$$

Es lag nun die Möglichkeit nahe, dass beim weiteren Kochen des Harzes mit Säuren oder Alkalien noch sauerstoffreichere Verbindungen entstehen könnten, welche den Charakter von Säuren sog. Harzsäuren an sich tragen.

Zu dem Zwecke wurde das Harz mit stärkerer Salzsäure 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, nach beendigter Operation mit Wasser mehrmals ausgewaschen und bei 80° C. getrocknet.

Eine Elementaranalyse des so behandelten Harzes ergab folgende Resultate:

0,1645 Substanz lieferten:

$$0,43175\ CO^{2} = 71,58\ \%\ C,$$
$$0,1435\ H^{2}O = 9,69\ \%\ H,$$

welche Zahlen dem für die Formel $C^{36}H^{58}O^{7}$ berechneten Procentgehalt entsprechen. Es lässt sich also auf diese Weise eine weitere Oxydation des Acoretins nicht bewirken.

Von grossem Interesse war es nun zu erfahren, ob es möglich ist, durch Reductionsmittel, z. B. bei Wasserstoffeinwirkung im statu nascendi eine Rückbildung des Acoretins zu Acorin und weiterhin zu ätherischem Oel und Zucker zu erlangen. Aus diesem Grunde wurde

1) Das Harz mit heissem Wasser zu einer Emulsion angeschüttelt und sodann ein Stückchen Zink und verdünnte Salzsäure hinzugefügt. Selbst nach längerer Einwirkung konnte eine Zersetzung nicht bemerkt werden.

2) Zu dem mit Wasser angeschüttelten Harz wurden sehr fein geschnittene Blättchen metallischen Natriums nach und nach hinzugefügt. Nach kurzer Einwirkung nahm der dunkle Harzkörper eine

hellere Farbe an und an dem alsbald auftretenden Kalmusgeruch konnte mit Sicherheit auf eine Desoxydation geschlossen werden.

Eine weitere Bestätigung dieser Annahme war darin zu finden, dass im Filtrat durch Fehling'sche Lösung der Zuckernachweis geführt werden konnte.

3) Die Anschüttelung des Harzes mit Wasser wurde mit Zinkstaub und Kaliumhydroxyd versetzt. Auch hierbei erfolgte die Reduction nach kurzer Zeit, ja es vermochte

4) Zinkstaub schon allein allerdings erst bei schwachem Erwärmen die Ueberführung in ätherisches Oel und Zucker zu bewirken.

Die nahen Beziehungen zwischen ätherischem Oel, Bitterstoff und Harz veranlassten mich der Frage näher zu treten, ob das in der frischen Wurzel nachgewiesene Weichharz seine Entstehung vielleicht dem Bitterstoff verdankt, und ob es andererseits möglich ist, aus dem Harz der Kalmuswurzel durch Reductionsmittel ätherisches Oel zu bilden.

Ueber die Bestandtheile der Kalmuswurzel schreibt Planchon[1] folgendes:

„Le Calamus contient une huile essentielle, de la résine, une substance amère et beaucoup d'amidon.

Les cellules à huile essentielle sont surtout nombreuses dans les parties extérieures; aussi est-il préférable de conserver le Calamus non mondé de son épiderme resistant et rougeâtre. Non seulement en agissant ainsi, on ne lui enlève pas la partie la plus riche en huile essentielle, mais on lui laisse un organ de protection, qui, par sa résistance prévient l'évaporation de cette huile en même temps que sa transformation sous l'action de l'oxygène.“

Die Verharzung ätherischer Oele ist ja längst bekannt, hingegen liess mich in diesem Falle die leichte Oxydationsfähigkeit des Kalmusbitterstoffs vermuthen, dass in letzterem ebenso eine Quelle für das Harz, wie andererseits für das ätherische Oel liegt.

Zur Reindarstellung des Kalmusharzes extrahirte ich 100 g gut ausgetrockneter, ungeschälter Kalmuswurzeln mit absolutem Alkohol und dampfte das Filtrat zur Trockene ein. Das zurückbleibende, braune Extract wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht, so lange sich dasselbe noch färbte und sodann in Alkohol von neuem gelöst.

1) Traité pratique de la détermination des Drogues simples d'origine végétale. Paris 1875. I, 628.



Diese alkoholische Lösung wurde mit einem gleichen Volum Wasser vermischt und die Abscheidung des Harzes durch Erwärmen befördert. Nach der Filtration blieb ein braunes Harz zurück, welches mehrfach mit verdünntem Alkohol (1 + 1) nachgewaschen und sodann über conc. Schwefelsäure getrocknet wurde. Das so erhaltene Harz (0,65 g) bietet einen braunen, schwach bitter schmeckenden, schwach aromatisch riechenden, stickstofffreien Körper dar von neutraler Reaction. Derselbe löst sich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, hingegen nicht in Benzin. Bei 80° C. völlig ausgetrocknet und der Elementaranalyse unterworfen liefert

0,115 Substanz

0,30325 CO^2 = 71,91 % C

0,1015 H^2O = 9,80 % H,

berechnet für $C^{36}H^{58}O^7$ { C = 71,76 %, H = 9,63 %, O = 18,61 % } 100,00

Die gefundene procentische Zusammensetzung des Kalmusharzes entspricht also der für das Acoretin gefundenen Formel. Zur weiteren Beweisführung, dass das natürliche Weichharz der Kalmuswurzel und das künstlich durch Oxydation des Bitterstoffs erhaltene identisch sind, wurde versucht, das aus frischer Kalmuswurzel gewonnene Harz mittelst Reductionsmittel zurückzubilden, was sehr gut gelang. Ebenso wenig wie bei dem künstlich erhaltenen Harz eine Reduction aus saurer Lösung durch Wasserstoff möglich war, war es auch hier der Fall. Hingegen konnte mit metallischem Natrium, mit Zinkstaub und Kaliumhydroxyd und mit Zinkstaub allein das Auftreten von ätherischem Oel bemerkt werden.

Calamin.

Die Untersuchung des bei der Entbitterung des Kalmusauszugs von der Knochenkohle aufgenommenen, in Alkohol löslichen, bei der Aetherausschüttelung jedoch restirenden Extractes (conf. p. 7) führte mich zu einem neuen Körper, dem ich den Namen Calamin gebe.

Eine Probe des Extractes wurde mit metallischem Natrium geglüht, die erkaltete Schmelze mit heissem Wasser extrahirt und das Filtrat mit einer Ferro-Ferrisalzlösung versetzt. Nach dem An-

säuren mit Salzsäure erhielt ich eine reichliche Abscheidung von Berlinerblau, wodurch die Anwesenheit von Stickstoff constatirt war. In der wässrigen Lösung des Extractes entstanden durch Gerbsäure, Jod-Jodkalium, Kalium-Quecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure Fällungen, welche das Vorhandensein eines alkaloïdartigen Körpers vermuthen liessen. Zur Gewinnung desselben wurde die wässrige Lösung des Extractes mit Gerbsäure bis zum starken Vorwalten versetzt, der Niederschlag absetzen lassen, auf ein Filter gebracht und mit gerbsäurehaltigem Wasser gut ausgewaschen. Der noch feuchte Niederschlag wurde sodann mit Aetzkalk vermischt und auf dem Wasserbade eingetrocknet. Den zu einem staubigen Pulver zerreiblichen Rückstand extrahirte ich mit heissem absoluten Alkohol und destillirte den Alkohol von den vereinigten Auszügen ab.

Es hinterblieb ein krystallinischer Körper von stark basischen Eigenschaften. Derselbe erwies sich als stickstoffhaltig und bekundete seine Alkaloïdnatur durch das Zutreffen aller für diese Gruppe von Körpern bekannten Reactionen.

Dieses Alkaloïd, welches ich mit dem Namen Calamin bezeichne, löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton, in verdünnten Säuren, nicht löslich ist dasselbe hingegen in Wasser und in Aether. Mit Fehling'scher Lösung erwärmt konnte eine Kupferoxydul-Abscheidung nicht bemerkt werden. Die salzsaure Lösung reducirt leicht Platinchlorid.

Zur Gewinnung dieses Alkaloïds aus der Kalmuswurzel wurden 500 g derselben mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser anhaltend gekocht, stark gepresst und die Flüssigkeit nach dem Absetzen filtrirt. Die salzsaure Lösung wurde nahezu mit Natriumcarbonat abgestumpft, mit Gerbsäure ausgefällt, der erhaltene Niederschlag nach dem Auswaschen wie oben mit Aetzkalk vermischt und nach dem Trocknen mehrmals mit heissem Alkohol extrahirt. Nach Abdunsten desselben hinterblieb 0,061 g des schwach gelb gefärbten, krystallinischen, jedenfalls noch unreinen Alkaloïds. Bei der geringen Menge des so erhaltenen Calamins musste vorläufig von einer eingehenden Untersuchung desselben Abstand genommen werden.

Ergebnisse meiner Untersuchung.

1) Die von Faust ausgesprochene Ansicht, dass der in der Kalmuswurzel enthaltene Bitterstoff als ein stickstoffhaltiges Glykosid zu betrachten sei, ist irrthümlich und muss darauf zurückgeführt

werden, dass Faust den Bitterstoff nicht in reiner Form dargestellt, sondern mit einem Gemisch von Acorin und Calamin gearbeitet hat.

2) Das Rhizom von Acorus Calamus L. enthält neben ätherischem Oel, einem Weichharz und Stärke, einen Bitterstoff, das Acorin, und ein Alkaloïd, das Calamin.

3) Der Bitterstoff der Kalmuswurzel, das Acorin hat die Zusammensetzung

$$C^{36}H^{60}O^{6}$$

und spaltet beim Behandeln mit verdünnten Säuren und Alkalien im Wasserstoffstrom, ferner mit Fermenten ätherisches Kalmusöl und Zucker nach folgender Gleichung ab:

$$C^{36}H^{60}O^{6} = 3C^{10}H^{16} + C^{6}H^{12}O^{6}.$$

4) Das Acorin ist einer leichten Oxydation fähig und geht unter Sauerstoffaufnahme und Wasserabspaltung in ein indifferentes Harz, das Acoretin von der Zusammensetzung $C^{36}H^{58}O^{7}$ über:

$$C^{36}H^{60}O^{6} + 2O = C^{36}H^{58}O^{7} + H^{2}O$$

5) Das Acoretin ist durch nascirenden Wasserstoff aus alkalischer Lösung reducirbar und giebt als Endproducte ätherisches Oel und Zucker:

$$\left\{\begin{array}{l} C^{36}H^{58}O^{7} + 4H = C^{36}H^{60}O^{6} + H^{2}O \\ C^{36}H^{60}O^{6} = 3C^{10}H^{16} + C^{6}H^{12}O^{6} \end{array}\right.$$

6) Das in der Kalmuswurzel fertig gebildete Weichharz ist mit dem Acoretin identisch.

Ueber die Vitali'sche Reaction zum Nachweis des Atropins.

Von Dr. E. Beckmann, Privatdocent in Leipzig.

Nachdem Sonnenschein und Zülzer beobachtet hatten, dass bei der Fäulniss von Leichentheilen ein sogenanntes Leichen-Atropin entstehen kann, welches wie das Pflanzen-Atropin auf den Organismus wirkt: die Pupillle erweitert, die Darmbewegung hemmt und auf das Herz reagirt, war der Nachweis des Atropins in gerichtlichen Fällen recht unsicher geworden.

Wohl unterscheidet sich das Sonnenschein'sche Leichenatropin vom Pflanzenatropin dadurch, dass es nicht wie dieses beim Erwärmen mit Schwefelsäure einen eigenthümlichen Blüthenduft entwickelt; aber bald wurden von Selmi Ptomaïne entdeckt, welche ebenfalls Blüthenduft lieferten.

Ein Unterschied konnte auch jetzt noch nachgewiesen werden: Pflanzenatropin gab den Duft erst in der Wärme aus, das Leichenatropin schon in der Kälte.

Wer indessen bedenkt, wie unzuverlässig die Nase als Reagens ist und wie schwierig es bisweilen sein mag, in faulenden Leichentheilen zarte Büthendüfte zu entdecken, muss zugeben, dass es an anderweitigen chemischen Reactionen Noth that.

Für die Gerichtschemiker war es deshalb von besonderem Interesse, als Vitali eine prachtvolle Farbenreaction des Atropins auffand, welche vor der Verwechselung mit jedem anderen Alkaloïd sicher stellen sollte.

Diese Reaction gründet sich darauf, dass Atropin nach der Oxydation mit starker Salpetersäure auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge eine intensiv violette Färbung giebt, die alsbald in Kirschroth übergeht und sodann verblasst.[1]

Man operirt entweder so, dass über Atropin auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade etwas rauchende Salpetersäure abgedampft und sodann der Rückstand mit alkoholischer Kalilauge zusammengebracht wird oder, nach Flückiger,[2] in der Weise, dass man dem Atropin die gleiche Menge salpetersaures Natron zumischt, die Mischung mit wenig Schwefelsäure verreibt und nun alkoholische Natronlauge zufügt.

Bei letzterem Verfahren ist übrigens die auftretende Färbung weniger intensiv und die erfolgende Bildung und Abscheidung von schwefelsaurem Alkali nicht angenehm.

Der Vertrauenswürdigkeit der Vitali'schen Atropinreaction konnten die aufgetauchten Behauptungen, dass Strychnin und Brucin zu Täuschungen führen könnten, nur vorübergehend Abbruch thun, denn es zeigte sich, und auch ich kann dies bestätigen, dass diese Alkaloïde nur braune Farbentöne geben.[3]

Weit mehr ähnelt aber dem Atropin bezüglich der Vitali'schen Farbenerscheinungen das Veratrin, wie es sich jetzt im Handel findet.[4]

---

1) Vergl. Otto, Ausmittelung der Gifte, VI. Aufl. p. 72.

2) Pharm. Journ. and Transact. 1886, 601.

3) Vergl. Otto, Ausmittel. d. Gifte l. c.

4) Die mir von den chemischen Fabriken der Herren E. Merck in Darmstadt, Dr. Th. Schuchardt in Görlitz und H. Trommsdorff in Erfurt gütigst zur Verfügung gestellten Proben reinen Veratrins verhielten sich im Wesentlichen gleich.

Dunstet man über einer geringen Menge (1 mg) Veratrin einen Tropfen rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade ab, so hinterbleibt ein Rückstand, welcher nur ein wenig stärker gelb gefärbt ist, als das in gleicher Weise oxydirte Atropin.

Tropft man auf diese eingetrocknete Substanz nach dem Erkalten concentrirte alkoholische Kali- oder Natronlauge, so entwickelt sich eine Farbenerscheinung, welche an die bei Atropin auftretende lebhaft erinnert.

Die Färbung ist zunächst violett, geht schnell in ein intensives Kirschroth über und nimmt schliesslich einen braunen Ton an.

Auch nach dem Verfahren von Flückiger erhält man bei der Substituirung des Atropins durch Veratrin rothe Färbungen.

Ich will noch besonders hervorheben, dass diese Reactionen nicht eintreten, wenn die alkoholische Lauge durch wässerige ersetzt wird.

Oxydirtes Atropin verändert sich auf Zusatz von wässeriger Lauge gar nicht, oxydirtes Veratrin wird dadurch kastanienbraun gefärbt.

Deshalb treten die Färbungen auch nur mit voller Intensität resp. Reinheit auf, wenn bei der Bereitung der Laugen absoluter Alkohol verwendet wird.

Immer stehen die Veratrinfärbungen hinter denen des Atropins an Intensität zurück, auch treten sie nicht so schnell auf und zeigen eine Beimischung von mehr Roth, bisweilen auch von etwas Braun.

Jedenfalls kann aber der Atropinnachweis durch die Vitali'sche Reaction nur dann als gesichert betrachtet werden, wenn die Abwesenheit von Veratrin dargethan ist.

Zur Bekräftigung dessen brauche ich nur anzuführen, dass mich erst eine Verwechselung von Veratrin mit Atropin bei den praktischen Arbeiten im Laboratorium auf das ähnelnde Verhalten der beiden Alkaloide aufmerksam machte.

Wenn hiernach die Vitali'sche Reaction, welche bis jetzt wohl als die wichtigste und sicherste für den chemischen Atropinnachweis gegolten hat, etwas in's Wanken gerathen ist, so sind uns jetzt glücklicherweise anderweite Prüfungen bekannt, welche geeignet scheinen, die etwa entstehenden Unsicherheiten wieder zu beseitigen.

Atropin einerseits, Veratrin anderseits verhalten sich bei diesen Reactionen wie folgt. Wenn bei der Vitali'schen Prüfung das salpetersaure Salz durch salpetrigsaures, die alkoholische Lauge durch wässrige ersetzt wird, giebt nur Atropin eine rothviolette, Veratrin dagegen eine gelbe Färbung.

Bei kurzem Kochen mit einer Mischung von gleichen Vol. Eisessig und Schwefelsäure geben Atropin und Veratrin bräunliche, grün fluorescirende Flüssigkeiten; während aber beim Erhitzen die Atropinlösung bis zur Bräunung farblos bleibt, geht die Veratrinlösung von farblos durch ein intensives Kirschroth in Braun über.

Blumendüfte, wie sie Atropin beim Erhitzen mit Schwefelsäure sowie mit Schwefelsäure und dichromsaurem Kalium liefert, konnten aus Veratrin nicht entwickelt werden; nach dem Zusatz von dichromsaurem Kalium trat ein Geruch nach säuerndem Gummischleim auf.

Die neueren Atropinreactionen, welche darauf beruhen, dass Atropin stärker basische Eigenschaften besitzt, als die meisten übrigen Alkaloïde, traten mit Veratrin nicht ein.

Aus Sublimatlösung [1] wurde kein Quecksilberoxyd gefällt; Phenolphtaleïnpapier [2] wurde nicht geröthet.

Zur Vervollständigung des Vergleiches der beiden Alkaloïde sei noch erwähnt, dass Atropin beim Kochen mit Salzsäure keine rothe Lösung giebt, wie Veratrin, und eine Mischung von Atropin mit Zucker abweichend vom Veratrin nicht grün und blau, sondern gelb und braun wird.

Leipzig, Chem. Laboratorium des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

Arbeiten der Pharmakopöe-Commission des deutschen Apotheker-Vereins.

Acidum chromicum.

Chromsäure.

Scharlachrothe, glänzende, an der Luft zerfliessende Krystalle, oder heller roth gefärbte, lockere, wollige Masse, in Wasser und Weingeist leicht löslich, beim Erhitzen sich dunkler färbend, dann

1) Gerrard, Zeitschr. f. analyt. Chem. 24, 601. Berl. Berichte (Ref.) 17, 184.

2) Flückiger, l. c.



unter Sauerstoffentwickelung schmelzend. Mit Salzsäure erwärmt, entwickelt die Chromsäure Chlor.

Zum Gebrauche darf dieselbe in dem gleichen Gewichte Wasser gelöst vorräthig gehalten werden.

Vorsichtig aufzubewahren.

Acidum citricum.

Citronensäure.

Grosse, farblose, durchscheinende, luftbeständige Krystalle, welche bei geringer Wärme verwittern, bei ungefähr 165° schmelzen und beim Glühen verkohlen. 1 Theil der Säure bedarf zur Lösung 0,54 Theile Wasser, 1 Theil Weingeist und etwa 50 Theile Aether.

Die wässerige Lösung bleibt beim Vermischen mit überschüssigem Kalkwasser klar, lässt aber alsdann beim Erhitzen einen weissen Niederschlag fallen, welcher beim Erkalten fast gänzlich wieder verschwindet.

Die wässerige Lösung der Säure (1 = 10) werde durch Baryumnitrat, sowie durch Ammoniumoxalat nicht mehr als schwach opalisirend getrübt. *Mit Ammoniak bis zur schwachsaueren Reaction abgestumpft, darf sie durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. 1 g der gepulverten Säure muss sich in 5 ccm kalter Kaliumacetatlösung klar und ohne Rückstand auflösen.*

Bei der Prüfung der Citronensäure waren es zwei Punkte, welche im Texte der Pharm. Germ. II als verbesserungsbedürftig erschienen und auch bereits in den vorläufigen Arbeiten der Commission ihre Berücksichtigung gefunden haben. Der eine Punkt betrifft die Prüfung der Säure auf Schwermetalle mittelst Schwefelwasserstoffwasser. Ph. G. I lässt die wässerige Lösung der Citronensäure mit Schwefelwasserstoffwasser versetzen; Ph. G. II lässt die gepulverte Säure mit dem Schwefelwasserstoffwasser übergiessen. Es wird zwar durch letzteren Modus eine unnöthige Verdünnung vermieden, dagegen der Vortheil, durch Ueberschichtung selbst die feinsten Spuren von Metallen wahrzunehmen, aufgegeben. Daher erscheint es besser, die Prüfung mit der wässerigen Lösung der Citronensäure vorzunehmen. Jedoch haben beide Pharmakopöen den Umstand unberücksichtigt gelassen, dass kleine Mengen von Blei sich kaum mehr in der sauren Lösung der Citronensäure, wohl aber noch in der mit Ammoniak nahezu neutralisirten Lösung derselben wahrnehmen lassen. So giebt zwar die Citronensäure mit $^1/_{20}$ % Bleiacetat noch eine deutliche Bräunung in der wässerigen Lösung, nicht aber bei $^1/_{100}$ % Bleiacetat; hat man nun zuvor die Säure durch Ammoniak bis auf eine schwach sauere Reaction abgestumpft, so erzeugt Schwefelwasserstoffwasser selbst bei $^1/_{100}$ % Bleiacetat noch eine deutliche Bräunung.

Hat nun in diesem ersten Punkte die Commission die bereits vor einem Jahre vorgeschlagene Fassung (Archiv 1885. 24) beibehalten, so entschied sie sich in dem zweiten Punkte, nämlich in der Prüfung der Citronensäure auf Weinsäure, zu Gunsten eines abweichenden, und zwar vereinfachten Verfahrens. Ph. G. II lässt die wässerige Lösung der Säure (1 = 3) zu einer weingeistigen Kaliumacetatlösung geben, wobei kein weisser krystallinischer Niederschlag entstehen darf. Da nun das Kaliumcitrat in starkem Weingeist unlöslich ist, scheidet es sich bei ungenügendem Zusatze der wässerigen Säurelösung als weisser krystallinischer Absatz aus und vermag dadurch zur Verwechselung mit Weinstein und zu falschem Schlusse Veranlassung zu geben. Die Commission hatte daher die anzuwendenden Mengen genau festgestellt und die Concentration der weingeistigen Lösung begrenzt, sodass eine Ausscheidung von Kaliumcitrat ausgeschlossen blieb; dabei wechselte sie aus practischen Gründen die weingeistige Kaliumacetatlösung, welche nicht vorräthig gehalten wird, in die vorräthige wässerige Kaliumacetatlösung um, und liess die Citronensäure im Weingeist lösen. Der dadurch erzielte Prüfungsmodus lautete nun folgendermaassen: „Beim Versetzen einer weingeistigen Lösung der Säure (1 = 3) mit dem gleichen Volum der officinellen Kaliumacetatlösung (1 = 3) entstehe kein weisser krystallinischer Niederschlag.“ Mit Hilfe dieses Verfahrens lässt sich beigemengte Weinsäure bis zu 3 % nachweisen.

Einfacher noch und empfindlicher zugleich ist der jetzt in Vorschlag gebrachte Prüfungsmodus: 1 g der gepulverten Säure in 5 ccm officineller Kaliumacetatlösung ohne Anwendung von Wärme zu lösen. Reine Citronensäure löst sich hierbei in wenigen Minuten ohne den geringsten Rückstand und völlig klar auf. Ist der Citronensäure jedoch Weinsäure beigemischt, so wird keine vollständige Lösung erzielt und zwar bleibt schon bei 1 % Weinsäure die Lösung deutlich trübe und scheidet nach kurzem Stehen einen merklichen Bodensatz ab. Bei 2 % Weinsäure ist letzterer recht ansehnlich. Diese grosse Empfindlichkeit wird jedoch bei Weitem nicht erreicht, wenn man Lösungen von Weinsäure enthaltender Citronensäure mit Kaliumacetatlösung mischt, zufolge der langsamen und bei geringen Mengen unvollständigen Bildung resp. Ausscheidung von Weinstein, da dessen Lösungen oft sehr lange Zeit übersättigt bleiben. Der Werth des vorgeschlagenen Prüfungsverfahrens beruht daher darin, dass die Weinsäure, in fester Form mit dem Reagens zusammengebracht, sofort die Bildung und Ausscheidung von Weinstein bewirkt.

Das Verfahren, die Citronensäure in concentrirter Schwefelsäure eine Stunde lang der Hitze des Wasserbades auszusetzen, wobei zwar eine Gelbfärbung, aber keine Bräunung eintreten darf, wurde zwar gleichzeitig in Erwägung gezogen, aber aus mannichfachen Gründen — der für Weinsäure nicht charakteristischen Form, der leichten Täuschung durch Anwesenheit von Staub u. dgl., auch der mannichfachen Uebergänge in den Färbungen als subjectiver Wahrnehmungen, sowie endlich der Zeitdauer der Probe — nicht gewählt. Noch weniger empfehlenswerth ist die Prüfung auf Weinsäure mittelst überschüssigen Kalkwassers, welche erst bei 5 % Weinsäure sicheren Anhalt bietet.

Acidum formicicum.

Ameisensäure.

Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit, welche einen stechenden, keineswegs brenzlichen Geruch und stark saueren Geschmack besitzt. Spec. Gewicht 1,060 bis 1,063. Mit Bleiessig vermischt, giebt sie einen weissen, krystallinischen Niederschlag. Die durch Sättigung der mit dem 5 fachen Gewichte Wasser verdünnten Säure mit gelbem Quecksilberoxyd sich bildende klare Flüssigkeit lässt beim Erhitzen unter Gasentwickelung einen weissen, schnell grau werdenden und schliesslich sich zu glänzenden Metallkügelchen vereinigenden Niederschlag fallen.

4,6 g (4,33 ccm) der Säure sollen 24 bis 25 ccm Normalkalilösung sättigen, was 24 bis 25 Theilen Ameisensäure in 100 Theilen entspricht.

Die mit 5 Theilen Wasser verdünnte Säure werde weder durch Silbernitrat, noch nach der Neutralisation durch Ammoniak durch Calciumchlorid, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert.

1 *ccm* der Säure, mit 5 *ccm* Wasser verdünnt und mit *1,5 g* gelben Quecksilberoxyds *unter öfterem Umschütteln so lange im Wasserbade* erhitzt, *bis keine Gasentbindung mehr stattfindet*, gebe ein neutrales Filtrat.

Auch über diesen Artikel wurden bereits vor einem Jahre in einer vorläufigen Berichtigung (Archiv 1885. 25) von Seiten der Pharmakopöe-Commission die nothwendigen Abänderungen empfohlen. Dieselben bestanden in zweierlei: in der Herstellung der Uebereinstimmung des von der Ph. G. II angegebenen spec. Gew. (1,060 — 1,063) mit den zur Sättigung der Säure erforderlichen Mengen Normalkalis, sowie in der Richtigstellung der Prüfung mittelst Quecksilberoxyds. In beiden Punkten werden jene Vorschläge aufrecht erhalten.

Was zunächst das spec. Gewicht der Säure sowie ihr Sättigungsvermögen betrifft, so hatte die Ph. G. II zwar eine 25procentige Ameisensäure bezweckt, durch das von ihr gestattete Schwanken des spec. Gewichtes jedoch auch eine 24procentige Säure zugelassen, ohne dies bei der Angabe des Sättigungsvermögens zu berücksichtigen. Von mehreren Seiten wurde nun vorgeschlagen, den Säuregehalt genau auf 25 Proc. zu präcisiren, wie auch bei den meisten übrigen Säuren ihr Gehalt auf eine bestimmte Zahl normirt sei. Hiernach wäre das spec. Gewicht auf die Zahl 1,0625 zu beschränken. Andrerseits ist jedoch nicht ausser Acht zu lassen, dass eine solche Bestimmung für einen so unbedeutenden Artikel, wie die Ameisensäure ist, da sie nur zur Herstellung des äusserlich gebrauchten Ameisenspiritus dient, eine übermässige Peinlichkeit wäre und hier wie bei der grossen Mehrzahl der Arzneimittel ein geringes Schwanken des spec. Gewichtes und damit des Säuregehaltes zu gestatten ein Gebot der Praxis ist.

Dem spec. Gewichte 1,060 entspricht nun ein Procentgehalt von 24 (nicht 24,4 wie Hager angiebt) und dem spec. Gewichte 1,063 ein solcher von 25,2 (nicht 26 wie nach Hager). Hiernach gestaltet sich die im Texte normirte Forderung: 4,6 g der Säure sollen 24—25 ccm Normalkali sättigen. ($CH^2O^2 = 46$).

Die zur völligen Zersetzung der Ameisensäure von der Ph. G. II unzulänglich angewendete Menge Quecksilberoxyds konnte unbedenklich auf 1,5 g erhöht werden, obschon der Theorie nach schon 1,174 g genügen. Nämlich:

$$CH^2O^2 + HgO = CO^2 + H^2O + Hg$$
$$(184 = 4 \times 46) \quad (216)$$
$$184 : 216 = 1\ g : 1{,}174\ g.$$

Aber ein Ueberschuss an Quecksilberoxyd ist ohne jeglichen Schaden, vermag dagegen andrerseits die Beendigung der Reaction zu beschleunigen. Da hierzu die von der Ph. G. II vorgeschriebene Zeit von 10 Minuten oft nicht hinreicht, wurde von derselben gänzlich Abstand genommen und empfohlen, das Erhitzen im Wasserbade unter öfterem Umschütteln so lange fortzusetzen, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet.

Castoreum.

Bibergeil.

Mit dem Geschlechtsapparate des amerikanischen Bibers, Castor americanus, in Verbindung stehende Beutel. Sie bestehen aus 2 äusseren, nicht leicht zu trennenden und 2 inneren, wenig auffallenden Häuten, welche letztere den in trockenem Zustande glänzenden, harten, dunkelbraunen Inhalt durchsetzen. Derselbe liefert ein hellbraunes, eigenthümlich riechendes, kratzend und bitterlich schmeckendes Pulver, welches bei 100° nicht schmilzt.

Catechu.

Catechu.

Ein in Indien aus Uncaria Gambir und *Acacia* Catechu dargestelltes Extract. Bei 200 maliger Vergrösserung erweist sich dasselbe, in Glycerin betrachtet, als krystallinisch. Das Catechu schmeckt zusammenziehend bitterlich, zuletzt süsslich. Mit 10 Theilen Weingeist gekocht, giebt dasselbe eine dunkelbraune, klare Lösung, wobei nicht mehr als 15 Procent zurückbleiben dürfen. Das nach dem Erkalten mit 100 Theilen Weingeist verdünnte Filtrat nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid grüne Farbe an. Mit 10 Theilen Wasser zum Sieden erhitzt, liefert das Catechu eine trübe, Lakmus röthende Flüssigkeit, die *heiss filtrirt* beim Erkalten sich wieder trübt.

Der Rückstand muss nach dem Trocknen bei 100° weniger als 15 Procent betragen. Beim Verbrennen soll das Catechu nicht über 6 Procent Asche hinterlassen.

Cera alba.

Weisses Wachs.

Das gebleichte Bienenwachs; bei etwa 64° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzend. Mischt man 2 Theile Weingeist mit 7 Theilen Wasser und lässt diese Flüssigkeit bei 15° stehen, bis alle Luftblasen daraus verschwunden sind, so schwebt das reine Wachs in derselben oder bleibt doch in der Mitte schweben, wenn durch Wasserzusatz das specifische Gewicht des verdünnten Weingeistes auf 0,965 bis 0,975 gebracht ist. Vom Farbstoffe abgesehen, zeigt das weisse Wachs im Wesentlichen die chemischen Eigenschaften des gelben Wachses. Es darf nicht ranzig riechen.

Cera flava.

Gelbes Wachs.

Eine gelbe Masse, welche in der Kälte mit körniger, matter, nicht krystallinischer Oberfläche bricht und bei 63 bis 64° zu einer klaren, angenehm riechenden, *röthlichgelben* Flüssigkeit schmilzt. Nach dem Erkalten zeigt sich das Wachs unter dem Mikroskope verworren krystallinisch. Lässt man Weingeist, mit dem dreifachen Gewichte Wasser verdünnt, bei 15° stehen, bis die Luftblasen verschwunden sind, so muss sich ein Stückchen Wachs in der Mitte schwebend erhalten oder doch zum Schweben gelangen, wenn das spec. Gewicht der Flüssigkeit durch Zutröpfeln von Wasser oder verdünntem Weingeist auf 0,955 bis 0,967 gebracht ist. *In siedendem Weingeist löst sich das Wachs mehr oder minder bis auf einen gelben, in der zehnfachen Menge erwärmten Chloroforms völlig löslichen Rückstand auf.* Beim Erkalten *der klar abgegossenen heissen Lösung* scheidet sich ein weisser Krystallbrei aus; die *nach mehrstündiger Abkühlung* davon abfiltrirte, *fast farblose* Flüssigkeit darf durch Wasser *nur schwach opalisirend* getrübt werden und blaues Lackmuspapier nicht oder doch nur sehr schwach röthen. *Wird 1 g Wachs mit 10 ccm Wasser und 3 g Natriumcarbonat zum Sieden erhitzt, so muss sich beim Erkalten das Wachs über der Salzlösung wieder abscheiden und letztere nur opalisirend trübe erscheinen.*

Die im Vorstehenden vorgeschlagenen Abänderungen bezwecken theils Richtigstellung, theils Vereinfachung der Prüfung des Wachses. Zunächst

wurde von Ph. Germ. II die Farbe des geschmolzenen gelben Wachses als gelbroth bezeichnet, welches Wort in röthlichgelb umgeändert wurde, da die Grundfarbe des geschmolzenen Wachses nicht die rothe, sondern die gelbe ist. Amerikanisches Bienenwachs hat meistens eine dunklere Färbung als das deutsche, aber im geschmolzenen Zustande niemals eine rothe.

Die Löslichkeit des Wachses in siedendem Weingeist wird von den Autoren sehr verschieden angegeben und von den Practikern sehr verschieden gefunden. Während H. Hager den in siedendem Alkohol unlöslichen Theil des gelben Wachses zu 25 %, E. Schmidt in seinem Lehrbuche der pharmaceutischen Chemie zu 80 % angiebt, wurde er von Bertkau-Crefeld in von Producenten selbst bezogenem Wachse zu 5,5 bis zu 30 %, von Schlickum-Winningen bei zweimaligem Auskochen mit 300 Theilen Weingeist zu 40 % gefunden. Dem gegenüber theilt Schacht-Berlin mit, nach seinen Versuchen hänge der Erfolg sehr von der Dauer der Einwirkung des Weingeistes ab und bei länger fortgesetztem Kochen am Rückflusskühler löse sich das Wachs fast gänzlich auf. Wiederholt man das Auskochen zwanzig Mal, so setzt das Filtrat beim Erkalten noch Wachsmasse ab. Bernbeck-Ludwigshafen theilt als Bienenzüchter mit, dass nach Erfahrungen am eigenen Bienenstande die Löslichkeit des Wachses im Weingeist mit dem Alter der Waben abnehme; Wachs aus einer frisch ausgebauten, kaum 8 Tage alten Wabe lieferte 58 % in heissem Weingeist lösliche Theile, wohingegen Wachs von denselben Bienen, bei 10jährigem Alter der Wabe, nur 7 % geliefert habe. Hieraus geht klar hervor, dass sich in dieser Sache keine Grenzzahlen angeben lassen und die Forderung der Ph. Germ. II, das Wachs müsse sich in 300 Theilen siedendem Weingeist bis auf einen höchst geringen Rückstand auflösen, zumal ohne nähere Bezeichnung der Dauer des Auskochens, nicht aufrecht gehalten werden kann. Wenn nun freilich auch wenig Gewicht darauf zu legen ist, in welcher Menge das Wachs von siedendem Weingeist gelöst wird, so bleibt immerhin diese Untersuchung von grossem Werthe. Zunächst muss der vom heissen Weingeist ungelöst gebliebene Bruchtheil sich vollständig und klar in schwach erwärmtem Chloroform (10 Theilen) lösen, wodurch sich alle erdige Beimengungen, Stärkemehl u. dgl. erkennen lassen. Sodann ist die nach dem Erkalten der alkoholischen Lösung von der abgeschiedenen Cerotinsäure abfiltrirte Flüssigkeit auf ihre Reaction gegen Lackmus und Wasser zu prüfen, um etwa vorhandene Stearinsäure, Fichtenharz u. dgl. aufzufinden, welche beim Zusatze der mehrfachen Menge Wassers sich ausscheiden. Die Stearinsäure ertheilt ausserdem dem weingeistigen Filtrate deutliche saure Reaction. Uebrigens ist darauf zu achten, dass die Cerotinsäure vollständig auskrystallisirt sei, wozu ein mehrstündiges Stehen der alkoholischen Lösung bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur gehört. Deshalb wurde im Texte die Bestimmung aufgenommen: nach mehrstündiger Abkühlung. Schliesslich ist zu berücksichtigen, dass selbst beim reinsten Wachse das Filtrat durch Wasser schwach opalisirend getrübt wird, zufolge des gelöst bleibenden, in geringer Menge im Wachse vorhandenen Coroleïns.

Die von der Ph. Germ. II im letzten Satze aufgenommene Prüfung des Wachses durch einstündiges Kochen mit 300 Theilen Weingeist vom spec.

Gewicht 0,96, unter Zusatz von geglühtem Natriumcarbonate, wurde fallen gelassen zu Gunsten einer einfacheren, weniger Zeit und Vorbereitung in Anspruch nehmenden und das Gleiche leistenden Methode. Es handelt sich hierbei wesentlich um die Erkennung beigemengten Pflanzenwachses (japanisches Wachs), gleichzeitig der Stearinsäure. Kocht man das Wachs mit einer starken Sodalösung, so scheidet es sich, im Falle es rein ist, beim Erkalten als feste Decke oben ab und unter ihr erscheint die Salzlösung nahezu klar, beim gelben Wachse gelblich gefärbt. Dieses Resultat erzielt man in einer Viertelstunde. Wachs, welchem japanisches Wachs, Stearinsäure oder Fichtenharz beigemengt ist, bildet mit der Sodalösung eine Art Emulsion, welche sich selbst nach einem Tage nicht in eine dünne, starre Wachsschicht und eine unter ihr befindliche, ziemlich klare Flüssigkeit scheidet. Beimischungen von Talg und Paraffin (Ceresin) lassen sich zwar durch diese Prüfung ebensowenig erkennen, als wie nach der Methode der Ph. Germ. II, erniedrigen aber das spec. Gewicht des Wachses so merklich und zwar schon bei einem Zusatz von 20 % derselben, dass ihre Erkennung auf diesem Wege sehr leicht ist. Eigenthümlicher Weise erniedrigt ein Talgzusatz, selbst wenn der Talg (Schöpsentalg) das hohe spec. Gewicht von 0,94 besitzt, das spec. Gewicht des Wachses auf 0,92—0,93, was seine Erkennung sehr erleichtert. Mischungen des Wachses mit Paraffinum solidum (Ceresin) zeigen ebenfalls ein spec. Gewicht von 0,92—0,94.

Extractum Filicis.

Farnextract.

Fünf Theile Farnwurzel 5
werden mit
Fünfzehn Theilen Aether 15
3 Tage macerirt.

Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit werde der Rückstand nochmals mit
Zehn Theilen Aether 10
3 Tage macerirt und ausgepresst.

Die vereinigten Flüssigkeiten werden filtrirt und zu einem dünnen, von Aether vollständig befreiten Extracte eingedampft.

Das umgerührte und mit Glycerin verdünnte Extract darf unter dem Mikroskope keine Stärkekörnchen zeigen.

Es sei grünlich, im Wasser nicht löslich.

Vor der Dispensation muss dasselbe umgeschüttelt werden.

Wegen der nicht selten stattfindenden allmählichen Ausscheidung der Filixsäure empfiehlt sich der Zusatz des Umschüttelns vor der Dispensation, wie er auch beim Cubebenextract sich vorfindet.

Extractum Gentianae.

Enzianextract.

Ein Theil Enzianwurzel 1
wird mit
Fünf Theilen Wasser 5
48 Stunden macerirt.

Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit
Fünf Theilen Wasser 5
12 Stunden ausgezogen.

Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt, aufgekocht, decantirt und bis auf zwei Theile im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser *verdünnt*, filtrirt und zu einem dicken Extracte eingedampft.

Es sei braun, in Wasser klar löslich.

Die Ph. Germ. II spricht von einer Lösung des auf 2 Theile eingedampften Auszugs in Wasser. Da dieser Rückstand jedoch flüssig ist, passt jener Ausdruck nicht und muss es heissen: der Rückstand wird mit kaltem Wasser verdünnt.

Herba Conii.

Schierling.

Blätter und blühende Spitzen des Conium maculatum. Die bodenständigen Blätter, von breiteiförmigem Umrisse, über 2 dm lang, von einem ungefähr gleichlangen, hohlen Stiele getragen, sind dreifach gefiedert, die letzten schmalen Theilungen und Sägezähne abgerundet und in ein sehr kurzes, trockenhäutiges Spitzchen ausgezogen. Dieses zeichnet auch die Abschnitte der stengelständigen, weit kleineren und weniger reich gefiederten Blätter aus. Stengel und Blätter sind mattgrün, völlig kahl; sie riechen, besonders beim Zerreiben mit Natronlauge, unangenehm nach Coniin und schmecken widerlich salzig, bitterlich und scharf.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,3.
Maximale Tagesgabe 2,0.

Herba Hyoscyami.

Bilsenkraut.

Blätter und blühende Stengel des Hyoscyamus niger. Die grundständigen Blätter höchstens 3 dm lang und bis 1 dm breit,

länglich eiförmig, in den Blattstiel auslaufend, am Rande auf beiden Hälften mit 3 bis 6 grossen Kerbzähnen. Die stengelständigen Blätter kleiner, sitzend, die obersten auf beiden Blatthälften nur einen Zahn tragend. Die ansehnliche, zarte, blassgelbliche, violett geaderte Blumenkrone ist fünflappig, die trockenhäutige, zweifächerige Fruchtkapsel öffnet sich mit einem ringsum abspringenden Deckel. Stengel und Blattnerven der unteren Fläche sind reichlicher mit weichen Haaren besetzt, als die oft beinahe kahle Blattspreite. Geruch und Geschmack des Bilsenkrautes sind nach dem Trocknen nicht bedeutend. Zum Extracte werden die oberirdischen Theile der blühenden Pflanze verwendet.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,3.
Maximale Tagesgabe 1,5.

Herba Lobeliae.

Lobelienkraut.

Die zur Blüthezeit geschnittene Lobelia inflata, getrocknet und gewöhnlich in Backsteinform gepresst. Die ungestielten, eiförmigen, etwas gekerbten Blätter sind am Rande mit Drüsen und Börstchen besetzt, mehr noch die Stengel. Die weisslichen, zweilippigen Blüthen werden von einem spitz eiförmigen Deckblättchen überragt; die dünnwandige, von dem fünftheiligen Kelche gekrönte, bauchige Kapsel enthält in ihren 2 Fächern sehr zahlreiche, braune, kaum 0,5 mm grosse Samen. Dieselben besitzen noch mehr als das Kraut einen unangenehmen, scharfen und kratzenden Geschmack.

Herba Meliloti.

Steinklee.

Blätter und blühende Zweige von Melilotus officinalis und Melilotus altissimus. Die ungefähr 1 cm langen Blattstiele tragen 2 einander gegenübersitzende Blättchen und ein oft etwas längeres, gestieltes Endblättchen, alle drei gestutzt lanzettlich, spitz gezähnt, bis gegen 4 cm lang. Die zahlreichen gelben Schmetterlingsblüthen in gestreckten Trauben einseitig herabhängend, die kleinen einsamigen bis dreisamigen, runzeligen Früchte kahl und braun bei Melilotus officinalis, schwärzlich behaart und deutlicher zugespitzt bei Melilotus altissimus. Von kräftigem Wohlgeruche.

Mel depuratum.

Gereinigter Honig.

Er sei klar, von angenehmem Honiggeruche und, in 20 mm dicker Schicht betrachtet, von gelber, höchstens etwas bräunlicher Farbe. Spec. Gewicht *1,33 — 1,35.*

Mit Ammoniak zu gleichen Theilen gemischt, darf der Honig die Farbe nicht verändern, mit der doppelten Menge Weingeist versetzt, keine Trübung erleiden. Mit 4 Theilen Wasser muss derselbe eine klare, neutrale Flüssigkeit geben, welche durch Silbernitrat und Baryumnitrat nur opalisirend getrübt werden darf.

Die Ph. Germ. II schreibt dem gereinigten Honig das spec. Gewicht 1,3 vor. Ein solcher Honig besitzt die Consistenz des aus 60 % Zucker bestehenden Syrupus simplex. Da er jedoch bei dieser dünneren Syrupsconsistenz nicht selten beginnende Gährung zeigt, empfiehlt es sich, demselben eine dickere Consistenz zu geben, bis zu derjenigen der Fruchtsyrupe (spec. Gewicht 1,35).

Mel rosatum.

Rosenhonig.

Ein Theil Rosenblätter 1
wird mit
Fünf Theilen verdünnten Weingeistes 5
24 Stunden *in einem verschlossenen Gefässe macerirt.*
Die abgepresste und filtrirte Flüssigkeit wird mit
Zehn Theilen gereinigten Honigs 10
zur Syrupsdicke eingedampft.

Vorstehende Vorschrift zum Rosenhonig erzielt in einfacherer Weise und kürzerer Zeit ein an Gerbstoff mindestens ebenso reiches Präparat als die Vorschrift der Ph. Germ. II. Letztere lässt bekanntlich die Rosen mit Wasser maceriren, den Auszug zur Syrupdicke eindampfen, den Rückstand mit Weingeist versetzen, filtriren und schliesslich mit dem gereinigten Honig eindampfen. Durch das Eindampfen eines wässerigen Auszugs wird hierbei der Gerbstoff mehr oder weniger verändert und von dem an sich schwachen Rosengeruch kaum etwas beibehalten. Dies vermeidet man nach obiger Vorschrift durch directe Erzielung eines weingeistigen Auszugs, der ausserdem nicht den Schleim des wässerigen besitzt und sich gut filtriren lässt. Das in dieser Weise gewonnene Präparat ist ebenso klar, dabei etwas wohlriechender als dasjenige der Ph. Germ. II.

In Betreff der Bestimmung, wieweit der verdünnte Honig einzudampfen sei, nahm die Ph. Germ. II das ursprüngliche Gewicht des angewendeten Honigs als das Gesammtgewicht des zu gewinnenden Rosenhonigs an. Bei der dünnen Syrupsconsistenz (spec. Gew. 1,30) des gereinigten Honigs kann

dies auch geschehen, ohne dass das Präparat zu dickflüssig ausfiele. Wird aber, wie vorgeschlagen, das spec. Gewicht des gereinigten Honigs auf 1,34 (im Mittel) erhöht, so würde nach dem Modus der Pharmakopöe die Consistenz des Rosenhonigs zu dick ausfallen. Deshalb findet sich in der proponirten Vorschrift das Eindampfen bis zur „Syrupsconsistenz" angeordnet.

Minium.

Mennige.

Rothes, in Wasser unlösliches Pulver. Spec. Gewicht 9,0. Mit Salzsäure bildet die Mennige, unter Entwickelung von Chlor, weisses, krystallinisches Chlorblei.

Wird die Mennige mit heissem Wasser geschüttelt, so darf das Filtrat beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Werden 5 g Mennige in 10 g Salpetersäure und 10 g Wasser mit Hülfe von 1 g Zucker gelöst, so darf nur ein geringer, nicht über 0,05 g betragender Rückstand bleiben.

Vorsichtig aufzubewahren.

Wenngleich im ersten Absatze die Mennige als ein in Wasser unlöslicher Körper beschrieben wird, erscheint es doch zweckmässig, bei der Prüfung zu verlangen, dass heisses Wasser aus der Mennige keine löslichen Substanzen aufnehmen darf.

Mixtura oleoso-balsamica.

Hoffmann'scher Lebensbalsam.

Ein Theil Lavendelöl	1
Ein Theil Nelkenöl	1
Ein Theil Zimmtöl	1
Ein Theil Thymianöl	1
Ein Theil Citronenöl	1
Ein Theil Macisöl	1
Ein Theil Pomeranzenblüthenöl	1
Drei Theile Perubalsam	3
Zweihundertvierzig Theile Weingeist	240

werden gemischt, mehrere Tage hindurch an einem kühlen Orte unter öfterem Umschütteln bei Seite gestellt und filtrirt.

Klare, bräunlichgelbe Flüssigkeit.

Plumbum aceticum.

Bleiacetat.

Farblose, durchscheinende, schwach verwitternde Krystalle oder weisse, krystallinische Massen, welche nach Essigsäure riechen, sich

in 2,3 Theilen Wasser und in 28,6 Theilen Weingeist lösen. Die wässerige Lösung besitzt einen süsslich zusammenziehenden Geschmack und wird durch Schwefelwasserstoff schwarz, durch Schwefelsäure weiss und durch Kaliumjodid gelb gefällt.

Das Salz gebe mit 10 Theilen Wasser eine klare oder nur schwach opalisirende Lösung, welche durch Kaliumferrocyanid rein weiss gefällt werde.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,1.
Maximale Tagesgabe 0,5.

Plumbum aceticum crudum.

Rohes Bleiacetat.

Die Lösung des Salzes in 3 Theilen Wasser darf opalisiren, aber mit Kaliumferrocyanidlösung keinen gefärbten Niederschlag geben.

Vorsichtig aufzubewahren.

Plumbum jodatum.

Bleijodid.

Schweres, gelbes Pulver, welches ungefähr 2000 Theile Wasser zur Lösung bedarf, in heisser Ammoniumchloridlösung aber leicht löslich ist. Beim Erwärmen schmilzt es unter Entwickelung violetter Dämpfe. Die mit Hülfe von Ammoniumchlorid in der Wärme bereitete wässerige Lösung giebt, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, ein Filtrat, welches beim Verdampfen und schwachen Glühen flüchtig ist.

Vorsichtig aufzubewahren.

Podophyllinum.

Podophyllin.

Das aus dem weingeistigen Extracte des Rhizoms von Podophyllum peltatum mit Wasser abgeschiedene Podophyllin ist ein gelbes Pulver oder eine lockere, zerreibliche Masse von gelblich- oder bräunlichgrauer Farbe, unter dem Mikroskop amorph.

Bei 100° C. wird das Podophyllin allmählich dunkler, ohne zu schmelzen, und giebt mit Wasser geschüttelt ein beinahe farbloses, Lackmus nicht veränderndes, bitter schmeckendes Filtrat, welches durch Eisenchlorid braun gefärbt wird. Bleiessig ruft im Filtrate gelbe Färbung und sehr schwache Opalescenz hervor, nach einigen Stunden setzen sich rothgelbe Flocken ab.

In 100 Theilen Ammoniak löst sich das Podophyllin zur gelbbraunen Flüssigkeit, welche sich ohne Trübung mit Wasser verdünnen lässt; neutralisirt man die ammoniakalische Lösung, so scheiden sich braune Flocken ab. In 10 Theilen Weingeist löst sich das Podophyllin zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, aus welcher es durch Wasser in graubräunlichen Flocken gefällt wird. In Aether ist es nur theilweise löslich, noch viel weniger nimmt Schwefelkohlenstoff davon auf.

Spiritus Juniperi.

Wacholderspiritus.

Fünf Theile Wacholderbeeren 5
Fünfzehn Theile Weingeist 15
Fünfzehn Theile Wasser 15

Die Wacholderbeeren werden zerquetscht, mit dem Weingeist und Wasser 24 Stunden macerirt, alsdann durch Destillation 20 Theile abgezogen.

Klare, farblose Flüssigkeit vom Geruche und Geschmacke der Bestandtheile. Spec. Gewicht 0,895 bis 0,905.

Spiritus Lavandulae.

Lavendelspiritus.

Fünf Theile Lavendelblüthen 5
Fünfzehn Theile Weingeist 15
Fünfzehn Theile Wasser 15

werden 24 Stunden macerirt, alsdann durch Destillation zwanzig Theile abgezogen.

Klare, farblose Flüssigkeit von angenehmem Lavendelgeruche. Spec. Gewicht 0,895 bis 0,905.

Tinctura Capsici.

Spanischpfeffertinctur.

Zu bereiten aus
Einem Theile spanischen Pfeffers 1
mit
Zehn Theilen Weingeist 10

Eine Tinctur von röthlichgelber Farbe und brennend scharfem Geschmacke, ohne besonderen Geruch.

Spec. Gewicht 0,832 — 0,837.

Tinctura Castorei.

Bibergeiltinctur.

Zu bereiten aus

Einem Theile Bibergeil 1

mit

Zehn Theilen Weingeist 10

Eine Tinctur von dunkelrothbrauner Farbe und kräftigem Geruche nach Bibergeil, welche mit dem 4 bis 5fachen Volumen Wasser eine milchartige, lehmfarbene Flüssigkeit giebt, aus der sich beim Durchschütteln reichlich Harz abscheidet, während die Flüssigkeit selbst fast farblos und klar wird.

Spec. Gewicht 0,850 — 0,860.

Tinctura Catechu.

Catechutinctur.

Zu bereiten aus

Einem Theile Catechu 1

mit

Fünf Theilen verdünnten Weingeistes 5

Eine Tinctur von dunkelrothbrauner Farbe, nur in dünner Schicht durchsichtig, ohne hervortretenden Geruch und von sehr adstringirendem Geschmacke. Sie reagirt sauer und wird durch Eisenchlorid schmutzig grün, durch Erhitzen mit etwas Kaliumchromat dunkelkirschroth gefärbt.

Spec. Gewicht 0,935 — 0,955.

B. Monatsbericht.

Zur Prüfung des Acidum nitricum und Natrium nitricum auf Jod und Jodsäure. — Zur Prüfung der Salpetersäure auf Jod soll man nach Vorschrift der Pharmakopöe die mit Wasser verdünnte Säure mit Chloroform schütteln; bei Gegenwart von freiem Jod wird das sich bald abscheidende Chloroform eine rothviolette Farbe angenommen haben. Zum Nachweise von Jodsäure in Salpetersäure und Natronsalpeter bedient sich die Pharmakopöe der Einwirkung von Zinn und verdünnter Salpetersäure auf Jodsäure. Die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure oder die mit Salpetersäure angesäuerte wässerige Lösung des Salpeters dürfen nach kurzem, schwachen Erwärmen Chloroform nicht violett färben. Die Reduction der Jodsäure zu Jod, welches sich in Chloroform mit violetter Farbe auflöst, beruht auf der Einwirkung des bei der Auflösung von Zinn in Salpetersäure gebildeten Stannonitrats auf die Salpetersäure und Jodsäure, wobei der vorhandene Wasserstoff zu Wasser oxydirt, aus Stannonitrat Stanninitrat gebildet

und Jod freigemacht wird. Die violette Färbung des Chloroforms verschwindet allmählich in Folge der Wechselwirkung des Jods auf das sich bildende Zinnoxydulsalz.

W. Rougemont empfiehlt dagegen, dem Vorschlage Hager's zu folgen und die zwischen Jodmetall und jodsaurem Salz bei Gegenwart von Säuren sich vollziehende Reaction zum Nachweise des Jods und der Jodsäure in der Salpetersäure und dem Natronsalpeter zu benutzen. Man erhitzt 1 ccm Salpetersäure im Reagirröhrchen zum Kochen, wodurch einerseits Stickstoffoxyde entfernt werden, andererseits etwa gegenwärtiges Jod zu Jodsäure oxydirt wird. Nach Verdünnung mit 5 ccm Wasser, welches durch Kochen von Luft und Kohlensäure befreit ist, setzt man einige Tropfen einer ebenfalls mit luftfreiem Wasser bereiteten Jodkaliumlösung und Stärkelösung hinzu. Bei Gegenwart von Jodsäure färbt sich die Stärke blau. Es war möglich, auf diese Weise in 1 ccm Salpetersäure noch 0,000000127 g Jod nachzuweisen. Dagegen betrug die geringste Menge Jod, welche nach der Vorschrift der Pharmakopöe in der Salpetersäure nachweisbar war, 0,0000422 g und die geringste Menge der erkennbaren Jodsäure nur 0,00025 g. Bei der Reduction der Jodsäure mittelst Zinn findet stets Verflüchtigung von Jod statt.

Zum Nachweise des jodsauren Natriums im Natronsalpeter versetzt man zweckmässig die mit Salpetersäure angesäuerte 5procentige Lösung desselben in ausgekochtem Wasser mit einigen Tropfen einer gleichfalls mit ausgekochtem Wasser bereiteten Jodkaliumlösung und etwas Stärkelösung. Durch die Bildung von Jodstärke war es noch möglich, 0,00001 g Jodsäure in 1 g des Salpeters nachzuweisen, während die Probe des Arzneigesetzbuches nur noch 0,0003 g derselben in der gleichen Menge des Salzes erkennen liess. (*Pharm. Centralh.* **27**, *232.*)

Ueber das sogen. Hydronaphtol. — Das in neuester Zeit von Amerika aus als vorzüglichstes Antisepticum empfohlene und im 1. Aprilheft des Archiv besprochene Hydronaphtol ist nach E. Merck nichts anderes, als das schon längst bekannte β-Naphtol (vergl. Archiv Band 223, S. 546). Es besitzt nach genauen vergleichenden Versuchen nicht nur ganz dieselben äusseren Eigenschaften, es verhält sich auch beim Behandeln mit kochendem Wasser, beim Erhitzen u. s. w. ganz wie β-Naphtol und hat auch genau denselben Schmelzpunkt. Dr. Fowler hat für das angeblich neue Präparat die Formel $C^{20}H^{7}O.OH$ aufgestellt; dieselbe besagt, in die jetzt allgemein übliche chemische Ausdrucksweise übertragen, nichts anderes als $C^{10}H^{7}OH$, d. h. die Formel für α- oder β-Naphtol; ein die Bezeichnung Hydronaphtol verdienender Körper würde erheblich mehr Wasserstoffatome enthalten müssen. (*Pharm. Zeitung* **31**, *286.*)

Zur Prüfung des Cocaïnum hydrochloricum. — G. Vulpius hat an einer grösseren Anzahl aus verschiedenen Fabriken bezogener Cocaïnpräparate die von Giesel und Beckurts (vergl. das 1. April- und 1. Maiheft des Archivs) angegebenen Qualitätsprüfungen wiederholt und fasst seine Beobachtungen zu Folgendem zusammen: Die eigentliche Reinheitsprüfung wird neben dem Nachweis einer höchstens schwach sauren Reaction, Constatirung guter Krystallisation, völliger Verbrennbarkeit, und des beschriebenen Verhaltens bei der Schwefelsäure- und bei den Permanganatproben umfassen müssen, wobei es als ein Kennzeichen einer wirklich guten Sorte angesehen werden darf, wenn ein Tropfen der Permanganatlösung 1 : 1000 in einer Lösung von 0,01 g Cocaïnsalz in 5 ccm Wasser wenigstens vorübergehend Rosafärbung hervorruft und durch drei Tropfen innerhalb einer Minute keinerlei bräunliche Ausscheidung, sondern nur eine mehr oder minder rothe Farbe entsteht.

Die Versuche, ein Verfahren zur Werthbestimmung des Cocaïnhydrochlorates zu finden, d. h. den Cocaïngehalt des Salzes festzustellen, führten zur Fällung mit Ammon und Ausschüttelung mit Petrolbenzin. Man löst 0,1 g des Salzes in 1 ccm Wasser, giebt 5 ccm Petrolbenzin und zuletzt

5 Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu, schüttelt tüchtig, hebt die obere Schicht ab, wiederholt die Ausschüttelung noch zwei Mal mit gleichen Benzinmengen und verdunstet die vereinigten Auszüge in einem tarirten Becherglase, wo dann der Rückstand nicht unter 0,080 g betragen darf. — Ein ganz ähnliches Gehaltsbestimmungsverfahren hat übrigens die Pharmakopöe für Chininum ferro-citricum vorgeschrieben. (*Pharm. Centralh.* **27,** *199.*)

Hopeïn. Vergl. Archiv Maiheft S. 404. — Das Hopeïn wird seine Rolle bald vollständig ausgespielt haben. Nachdem Ladenburg zuerst die Beobachtung gemacht hatte, dass das angebliche Hopeïn aus Morphin und einem anderen Körper, dessen Zusammensetzung noch nicht sicher festgestellt war, bestehe, ist es jetzt B. H. Paul in London und C. Leuken gelungen, diesen zweiten Körper als — Cocaïn zu identificiren. (*Chemikerzeitg.* **10,** *553.*)

Zur Prüfung des Kalium jodatum. — Auf Seite 260 des 224. Bandes des Archivs wurde über die Versuche berichtet, welche A. Mühe über das Verhalten von Jodkalium zu lufthaltigem destillirten Wasser angestellt hatte, wonach sich die verschiedenen bei Prüfung ein und desselben Jodkaliums erhaltenen Resultate aus dem verschiedenen Gehalte des verwendeten Wassers an Kohlensäure erklären. Weppen und Lüders waren bei Wiederholung der Mühe'schen Versuche zu etwas abweichenden Resultaten gekommen, Beckurts hat aber neuerdings festgestellt, dass die bei Prüfung des Jodkalium vorkommenden Differenzen in der That hauptsächlich ihren Grund in dem verschiedenen Gehalte des Wassers an Kohlensäure haben, und dass deshalb zur Prüfung des Jodkaliums auf jodsaures Salz nur ein sorgfältig ausgekochtes Wasser benutzt werden darf.

B. macht auch noch darauf aufmerksam, dass die Zersetzung des Jodkaliums durch kohlensäurehaltiges Wasser von Bedeutung ist für die Prüfung der künstlichen Mineralwässer auf einen Gehalt an salpetrigsauren Salzen.

Aus der Anwesenheit der letzteren in einem Mineralwasser pflegt man den Schluss zu ziehen, dass zur Darstellung unreines, weil Producte fermentativer Processe enthaltendes Wasser verwendet wurde. Zur Prüfung auf salpetrige Säure im Trinkwasser dient fast ausschliesslich die Eigenschaft der salpetrigen Säure, aus Jodkalium Jod zu eliminiren, weshalb man das zu untersuchende Wasser mit einigen Tropfen Schwefelsäure und Jodkaliumstärkelösung versetzt. Nach Kenntniss der Zersetzung, welche Jodkalium durch Kohlensäure erfährt, muss dieser Prüfungsmodus durch einen anderen ersetzt werden. Es empfiehlt sich die Anwendung des salzsauren Phenylendiamins, welches durch intensive gelbe Färbung bekanntlich sehr geringe Spuren der salpetrigen Säure anzeigt. (*Pharm. Centralh.* **27,** *215.*)

Natrium bromatum. — Brenstein constatirte bei Untersuchung eines Natriumbromids eine erhebliche Verunreinigung desselben mit Bleibromid und erachtet deshalb ausser der von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Prüfung des Natr. bromatum eine solche der wässerigen Lösung mit Schwefelwasserstoff für nothwendig. — Gleichzeitig macht B. von der bisher nicht bekannten Thatsache Mittheilung, dass Bleisulfat in durch Schwefelsäure angesäuerter Natriumbromidlösung in ziemlicher Menge löslich ist. (*Pharm. Zeitung* **31,** 254.)

Zur Unterscheidung des Oleum Cacao von Oleum Cocos. — Es kommt seit einiger Zeit ein höchst gereinigtes Cocosöl unter dem Namen Cocosbutter in den Handel, die bezüglich des äusseren Aussehens, der Consistenz und des Schmelzpunktes manche Aehnlichkeit mit der Cacaobutter hat. Von den Merkmalen, welche Hager giebt, einestheils um Cacaobutter von Cocosbutter zu unterscheiden, anderntheils um eine Verfälschung der Cacaobutter mit Cocosbutter zu entdecken, seien folgende erwähnt:

Cacaobutter bei gelinder Wärme in 3 Th. Amylalkohol gelöst, zeigt nach einem Tage einen krystallisirten Bodensatz, etwa $^3/_4$ des Fettes betra-

gend, und eine darüber stehende klare Lösung; Cocosbutter bleibt bei mittlerer Temperatur vollständig in Lösung.

Cacaobutter wie vorher in 3 Th. Petrolbenzin gelöst, ergiebt eine trübe Lösung, welche im Verlaufe eines Tages etwa 5 Procent des Fettes absetzt und klar wird; die Lösung der Cocosbutter ist und bleibt klar.

Mit 3 Th. Steinkohlenbenzin (Benzol) und 3 Th. Aether geben beide Fette bei gewöhnlicher Temperatur klar bleibende Lösungen.

Cacaobutter löst sich in 5 Th. bis zum Sieden erhitzten absoluten Alkohol, Cocosbutter schon in 2 Th. bei 60° und in 5 Th. bei 30°. — Cacaobutter in 10 Th. Alkohol gelöst, scheidet erkaltend kleinkörnige Krystalle ab, welche nur zu $^{1}/_{3}$ die Flüssigkeitsschicht ausfüllen; Cocosbutter dagegen, in 10 Th. Alkohol gelöst, liefert eine Flüssigkeit, welche bei mittlerer Temperatur mehrere Stunden hindurch klar bleibt, dann aber in kugeligen Ballen zusammenhängende nadelförmige Krystalle abscheidet.

Cacaobutter hat je nach ihrem Alter ein specif. Gewicht von 0,950 bis 0,990, Cocosbutter dagegen ein solches von nur 0,925 bis 0,930. Die Prüfung auf das specif. Gewicht kann auf dem bekannten Wege der Schwimmprobe geschehen.

Die Unterscheidung der beiden Fettarten bietet sonach keine Schwierigkeit, sind aber beide zugleich in einer Mischung, so bietet die vorher beschriebene verschiedene Löslichkeit der beiden Fette in Weingeist die Möglichkeit, sie nebeneinander zu erkennen. Behandelt man die fragliche Fettmasse bei einer Wärme von 50° bis 60° unter Agitation mit 90 procentigem Weingeist, so wird die decantirte warme Lösung vorwiegend Cocosbutter und nur sehr wenig ($^{1}/_{10}$ bis $^{1}/_{9}$) Cacaobutter enthalten und es kann nach Verdampfen des Weingeistes die Identität des Cocosfettes festgestellt werden. (*Pharm. Zeitung* **31**, *274.*)

Zur Prüfung des Oleum Olivarum. — E. Dieterich hat seine Versuche (s. Archiv Band 223, S. 350), sichere Prüfungsmethoden für Olivenöl aufzufinden, fortgesetzt und sich von dem verhältnissmässig geringen Werth der seither gebräuchlichen Methoden abermals überzeugt. Recht brauchbare Resultate hat er dagegen mit der neuerdings von Hübl empfohlenen sogenannten Jodadditionsmethode erhalten. Dieselbe gründet sich darauf, dass fast alle Fette Säuren der Essigsäure-, der Acrylsäure- und Tetrolsäurereihe in verschiedenen aber ziemlich constanten Verhältnissen enthalten; die erste dieser drei Gruppen verhält sich Halogenen gegenüber indifferent, die zweite addirt leicht zwei, die dritte vier Halogenatome. Aufgabe der Methode ist nun, die Addition des Halogens herbeizuführen und die addirte Halogenmenge sicher zu bestimmen. Man benutzt als „Jodlösung" eine Mischung von alkoholischer Jod- und Quecksilberchloridlösung und als Lösungsmittel des Oeles Chloroform. Ist die Reaction beendet, so wird titrimetrisch der Jodgehalt der Jodlösung, anderseits die Menge des nicht addirten Jods bestimmt. Die Differenz ergiebt die addirte Jodmenge, welche auf Procente berechnet als „Jodzahl" bezeichnet wird. Verf. fand dieselbe für Oleum Olivarum zu 81,5 bis 84,5, Oleum Arachis 91 (nach Hübl 101), Oleum Gossypii 108, Oleum Helianthi 133, Oleum Lini 154, Oleum Raparum 100 und für Oleum Sesami 110 nach den in Helfenberg gewonnenen Resultaten. Es ist einigermaassen bedauerlich, dass gerade das am häufigsten zur Verfälschung benutzte Oleum Arachis die dem Olivenöl am nächsten stehende Jodzahl besitzt, doch ist auch hier der Unterschied noch gross genug, um einen Zusatz von mindestens 10 Procent erkennen zu lassen, während andere Oele schon von 5 Proc. an die Jodzahl des Olivenöls hinreichend stark alteriren.

Ueber die Löslichkeit von Jod in den einzelnen Oelen hat Dieterich auch Versuche angestellt und gefunden, dass die nachgenannten Oele die beigesetzte Anzahl von Procenten Jod aufnehmen können: Oleum Amygdal. 57, Ol. Arachis 45, Ol. Gossypii 38, Ol. Helianthi 23, Ol. Lini 19, Ol. Olivarum 44,

Ol. Raparum 41, Ol. Ricini 52, Ol. Sesami 39. (*Dieterich's Geschäftsbericht, April 1886.*)

Zur Prüfung des Opium. — Bei der Untersuchung des Opium auf seinen Morphingehalt machte E. Dieterich die höchst beachtenswerthe Beobachtung, dass bei Befolgung der von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Gehaltsbestimmungsmethode innerhalb 12 Stunden bei ruhigem Stehenlassen nur 8,48 Proc. in Kalkwasser lösliche Ausscheidung, d. h. reines Morphium erhalten wurden, während der nämliche Auszug des gleichen Opiums 11,26 Proc. Morphium lieferte, wenn die Mischung des Filtrats mit Weingeist, Aether und Ammoniak 12 Stunden lang an einer Maschine geschüttelt wurde. Eine annähernd gleiche Menge Morphium, nämlich 10,84 Proc., ergab die ungeschüttelte Probe erst nach 36stündigem Stehen. Zwölf weitere Versuche ergaben im Durchschnitt nach 12stündigem Schütteln 13,74 Proc., nach weiterem 24stündigem Stehen ohne Schütteln noch 1,89 Proc., zusammen 15,63 Proc. Morphium, während ceteris paribus die ungeschüttelten Proben nach 12 Stunden 7,95 Proc., nach weiteren 24 Stunden 6,67 Proc., im Ganzen also 14,62 Proc. in Kalkwasser löslichen Niederschlag lieferten. Da nun das „saepius conquasse“ der Pharmakopöe sich nur in sehr seltenen Fällen durch Maschinen bewerkstelligen lässt, so empfiehlt Verf., die Ausscheidung des Morphins erst nach 36stündigem ruhigem Stehenlassen als beendet anzusehen. Andernfalls, so meint derselbe nicht mit Unrecht, hat es der betreffende Analytiker bedingungslos in der Hand, seinem Opium je nach dem geübten Schütteln innerhalb 12 Stunden ganz nach Belieben einen Morphingehalt von 7,95 bis 13,74 Proc. zuzuerkennen. (*Dieterich's Geschäftsbericht, April 1886.*)

Ein neues Reagens auf Harnzucker. — Als neues, bequem herzustellendes Reagens auf Harnzucker bezeichnet Hager ein Gemisch aus ungefähr gleichen Volumen Kaliumferrocyanidlösung und Kalilauge. Man versetzt in einem Reagircylinder, der nur zu $^1/_3$ seines Rauminhalts gefüllt sein darf, 5 bis 6 ccm des zu untersuchenden Harns mit etwa 1 ccm der Blutlaugensalzlösung und 1 bis 1,5 ccm Kalilauge und kocht mehrere Male auf; bei Abwesenheit von Harnzucker bewahrt die Mischung ihre gelbe Farbe, bei Gegenwart desselben aber erfolgt dunkelbraunrothe Färbung. — Diese Reaction ergänzt und controlirt in zweckmässiger Weise die Reaction mit Kaliumwismuthtartratlösung; in einem Falle ergab letztere z. B. eine dunkle Fällung und hätte die Gegenwart von Harnzucker angenommen werden müssen; da sich aber derselbe Harn gegen alkalische Blutlaugensalzlösung indifferent erwies, so lag jedenfalls eine Substanz im Harne vor, welche nicht Glykose war und doch auf die Wismuthlösung reducirend einwirkte. (*Pharm. Zeitung* **31**, *245.*)
G. H.

Physiologische Chemie.

Ueber das Vorkommen von Pepsin und Trypsin im normalen menschlichen Harn von Walter Sahli. — Grützner fand (Bresl. ärzt. Ztg. 1882. 17) im normalen menschlichen Harn Trypsin, Diastase und Labferment, neben Pepsin, welches letztere nach Brücke (Sitzungsber. d. Wien. Ak. d. Wiss. 1859, 37. 1861, 43.), soweit es bei der Magenverdauung nicht verbraucht wird, in den Harn übergeht. Verf., welcher mit A. Herzen und Klunge, unter Grützner's Leitung, dieselben Untersuchungen anstellte und dabei die von v. Wittich (Arch. f. d. ges. Phys., S. 443) entdeckte Eigenschaft des Fibrins, das Pepsin aus einer pepsinhaltigen Flüssigkeit aufzunehmen und es beim Waschen mit Wasser festzuhalten, benutzte und dabei fand, dass das Fibrin um so mehr Pepsin aufnimmt, je pepsinreicher die Flüssigkeit ist, verfuhr bei seinen Versuchen in der Weise, dass er in den frischen Urin eine gleich grosse Menge Fibrin einbrachte, dann den Harn nach einigen Stunden abgoss, das Fibrin mit Wasser sorgfältig wusch, hier-

auf mit gleicher Menge Salzsäure (1 pro Mille) übergoss, bei 38—40° dige-rirte und die allmählich erfolgende Lösung der Flocken beobachtete. Zur Controle wurde eine gleiche Menge Fibrin in einen Harn eingebracht, der zum Zweck der Zerstörung des Fermentes gekocht war und wie jener weiter behandelt. Auf diese Weise constatirte Verf. auch einen regelmässigen und nicht unbedeutenden Gehalt des normalen menschlichen Harns an Pepsin, und zwar soll bei in Intervallen von 6 Stunden eingenommenen Mahlzeiten, jeder Nahrungsaufnahme während ca. 2 Stunden eine verminderte und nach dieser Zeit während ca. 4 Stunden eine vermehrte Pepsinausscheidung folgen. Den grössten Pepsingehalt soll der Morgenharn vor dem Frühstück, den geringsten der nach dem Mittagessen gelassene Harn aufweisen und sollen diese Schwankungen des Pepsingehaltes im Harn von denen des Ferment-gehaltes im Sekret des Magenfundus abhängen.

Zur Prüfung auf Trypsin wurden 5 ccm Harn mit 10 ccm einer 1 pro-centigen Natriumcarbonatlösung versetzt und nach dem Zusatz des Fibrin bei 40° digerirt. Auch hier constatirte Verf., dass der normale menschliche Harn stets Trypsin in zwar wechselnden, aber deutlich nachweisbaren Mengen ent-halte. *(Arch. f. d. ges. Physiol. 36, 209.)*

Die aromatischen Verbindungen im Harn und die Darmfäulniss. Von E. Baumann. — Verf. stellt als ein Ergebniss der neueren Stoffwechsel-versuche, welche mit den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen vollständig im Einklang stünden, den Satz auf, dass die bis jetzt im Organismus der höheren Thiere aufgefundenen Verbindungen der aromati-schen Reihe, entweder dem Eiweiss, welches bestimmte aro-matische Atomcomplexe enthält, oder den in der Pflanzen-nahrung aufgenommenen Benzolderivaten entstammen. Alle im Harn der Fleisch fressenden Thiere aufgefundenen aromatischen Bestandtheile liessen sich ohne Zwang auf das im Körper der Thiere umgesetzte Eiweiss, beziehungsweise auf dessen Spaltungsproducte zurückführen. Eine Bildung der aromatischen Stoffe aus Kohlehydraten, Fetten oder anderen Verbindungen der Fettreihe scheine, wenigstens bei den höheren Thieren, durchaus ausge-schlossen zu sein. Acetessigsäure, Brenztraubensäure oder ähnliche Substanzen, welche ausserhalb des Thierkörpers durch Condensation leicht in aromatische Verbindungen übergeführt werden können, zeigen keine ähnliche Umwandlung, auch wenn sie in grösseren Mengen dem thierischen Stoffwechsel zugeführt werden. Das Brenzcatechin, welches als Aetherschwefelsäure im Harn der pflanzenfressenden Thiere und des Menschen immer vorhanden ist, könnte nach Hoppe-Seyler aus den meisten Kohlehydraten beim Erwärmen mit Alkalien oder mit Wasser allein in merkbarer Menge gewonnen werden. Sein Vor-kommen im Harn aber sei stets unabhängig von den Kohlehydraten des Thierkörpers und ausschliesslich bedingt durch bestimmte, dem letzteren von aussen zugeführte aromatische Stoffe. Wenn man die Bildung der aroma-tischen Verbindungen in den Pflanzen mit den Bedingungen vergleiche, unter denen diese Substanzen im Leibe der höheren Thiere entständen, so ergebe sich gerade hierbei einer der wenigen scharf hervortretenden Unterschiede in der Natur der chemischenn Erscheinungen der beiden Organismenklassen; denn in der Pflanze entständen Benzolderivate in grosser Zahl und Mannig-faltigkeit aus den Körpern der Sumpfgasreihe, während im Thierkörper eine solche Bildung dieser Stoffe nirgends stattfinde. Aus diesem Grunde könne man auch die Entstehung der aromatischen Verbindungen im thierischen Organismus genauer und weiter verfolgen, als dies in Bezug auf die Bildung dieser Stoffe in der Pflanze zur Zeit möglich ist. Verf. hat nun eine Reihe von bezüglichen Versuchen angestellt, deren Resultate er in folgenden Sätzen zusammenstellt:

1) Ausser den bisher bekannten Aetherschwefelsäuren des Harns giebt es noch weitere Verbindungen derselben Kategorie, die als normale Harnbestand-theile zu bezeichnen sind, deren Paarlinge aber noch unbekannt sind.

2) Alle Aetherschwefelsäuren des Harns fleischfressender Thiere entstehen unter normalen Verhältnissen im Organismus aus Substanzen, welche nur im Darm und ausschliesslich durch die Fäulniss in demselben gebildet werden.

3) Die aromatischen Essigsäuren, Hydroparacumarsäure und Paroxyphenylessigsäure, vielleicht nur die letztere allein, können ausser durch die normalen Fäulnissprocesse im Darm auch in den Geweben gebildet werden.

4) Die im Harn fleischfressender Thiere enthaltene Hippursäure entstammt ausschliesslich den durch die Eiweissfäulniss gebildeten aromatischen Säuren, deren Entstehung bei der Eiweissfäulniss von E. und H. Salkowski nachgewiesen worden ist.

5) Die Kynurensäure stellt ein Umwandlungsproduct der Eiweisskörper und vielleicht verwandter Stoffe dar (Voit), dessen Bildung im Organismus des Hundes von den Fäulnissprozessen des Darms ganz unabhängig ist. (*Z. f. physiol. Chem. X, 123.*)

Untersuchungen über die Amidosäuren, welche bei der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Salzsäure und durch Barytwasser entstehen. Von E. Schulze und E. Bosshard. — Verf. haben schon früher (Z. f. physiol. Chem. IX, 63) mitgetheilt, dass sie bei der Spaltung des Conglutins durch Salzsäure optisch active, bei der Spaltung des Conglutins durch Barytwasser bei 150—160° dagegen optisch unwirksame Amidosäuren erhielten, welches Resultat dieselben zu weiteren Versuchen anregte, sowohl um Aufschluss über die Bedingungen zu erhalten, unter denen bei der Zersetzung der Eiweissstoffe inactive Amidosäuren entstehen, als auch, ob aus diesen inactiven Producten durch Einwirkung von Pilzen, in der bereits früher von Pasteur und in neuerer Zeit von J. Lewkowitsch in Anwendung gebrachten Weise, active Isomere erhalten werden könnten. Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben: 1) dass man das gewöhnliche, optisch active Leucin durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160° in ein Isomeres verwandeln kann, welches optisch unwirksam ist und sich weit schwerer löst; demnach in ein Product, welches in seinen Eigenschaften mit dem bei der Zersetzung des Conglutins durch Barytwasser bei 150—160° von den Verf. erhaltenen Leucin übereinstimmt; 2) dass man das gewöhnliche, in salzsaurer Lösung nach rechts drehende Leucin in eine Modification von entgegengesetztem Drehungsvermögen umwandeln kann, indem man es zunächst inactiv macht und sodann der Einwirkung von Penicillium glaucum aussetzt. (*Z. f. physiol. Chem. X, 133.*)

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs im menschlichen Harn. Von E. Pflüger und K. Bohland. — Die Verf. haben die Resultate der Titrirung des Harns mit Mercurinitrat mit denen nach der bekannten Kjeldahl'schen Methode erzielten verglichen. — Die Titrirung mit Mercurinitrat wurde nach dem Verfahren von Pflüger (Arch. f. d. g. Phys. XXI, 248 und XXIII, 127) ausgeführt. In die mit einer gemessenen Menge verdünnter Salpetersäure schwach angesäuerte Harn-Barytmischung wird Baryumcarbonat im Ueberschuss eingetragen und der dadurch neutralisirten Mischung die durch Titrirung nach Habel-Fernholz ermittelte genaue Menge Silbernitrat zugefügt und von diesem filtrirten Gemisch je eine 10 ccm Harn entsprechende Probe in Arbeit genommen. Schliesslich wird die Titrirung, nach einem Probeversuch mit Bicarbonat, so vorgenommen, dass die Hauptmenge der Mercurinitratlösung (siehe das oben erwähnte Verfahren von Pflüger) schnell auf einmal zugefügt, gemischt, dann die zur Abstumpfung nöthige bekannte Normalsodalösung ebenfalls schnell zugefügt und endlich die Titrirung durch Zusatz der noch erforderlichen Menge Quecksilberlösung beendet wird. Das Intervall zwischen der anfänglichen Hauptmenge und der gesammten Menge der Quecksilberlösung soll genau 0,3 ccm auf je 20 ccm der Gesammtmenge betragen. Hierbei ist zu bemerken, dass stets ein Minimum- und ein Maximum-Werth festgestellt und derjenige Werth als der richtige ange-

sehen werden muss, welcher bei richtigem Intervall sich dem Maximum-Werth am meisten nähert. —

Bei Anwendung der Kjeldahl'schen Methode wurde das gebildete Ammoniak in einer Vorlage aufgefangen, welche $^1/_{10}$ normale Schwefelsäure enthielt. Die nicht gesättigte Säure wurde mit $^1/_{10}$ normalem Natriumhyposulfit, 20 % Kaliumjodid und 4 % Kaliumjodat titrirt, so dass die durch das abgeschiedene Jod gefärbte Flüssigkeit mit dem Natriumhyposulfit bis zur Entfärbung versetzt wurde. Da sich in verdünnten Lösungen die Jodabscheidung verzögert und sich die mit Hyposulfit entfärbte Lösung beim Stehen von neuem färbt, so empfiehlt es sich, nachdem man in Zwischenräumen neues Hyposulfit hinzugefügt, die Titration erst nach 24 Stunden zu beenden. Jedenfalls muss sie in ganz säurefreier Luft vorgenommen werden. Eine Fehlerquelle, die in einem Ammoniakgehalt der angewandten Schwefelsäure liegen kann, ist nach dem durch blinde Versuche erhaltenen Resultate zu corrigiren, eine solche die in einem Salpetersäuregehalt besteht, lässt sich durch Auskochen der Schwefelsäure verhüten. Obgleich man aus Ammoniumoxalat und Harnstoff schon durch halbstündiges Kochen mit rauchender Schwefelsäure die theoretische Menge Stickstoff erhält, so kann ein genaues Resultat für den Harn nur dann erhalten werden, wenn man 5 ccm desselben mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure 10—12 Stunden kocht; ein annähernd richtiges Resultat kann man unter Anwendung einer starken Flamme schon unter einstündigem Kochen erreichen, doch ist es wichtig, eine Schutzvorrichtung anzubringen, die gegen Verluste bei allzu starkem Sieden schützt. Mit unvermischter rauchender Schwefelsäure erhielten Verf. günstigere Resultate, wie bei Vermischung mit englischer Schwefelsäure, dagegen erzielten sie bei Zusatz von von Kjeldahl empfohlenem Kaliumpermanganat keinen besonderen Nutzen; auch werden mit vor der Analyse mit Schwefelsäure eingedampftem Harn niedrigere Werthe erhalten.

Es wurden 46 Bestimmungen mit dem Harn von 9 verschiedenen gesunden erwachsenen Menschen ausgeführt, welche im Mittel ergaben, dass die Bestimmung mit Mercurinitrat um 0,25 % niedrigere Resultate ergaben, als die nach der Kjeldahl'schen Methode gemachten Bestimmungen. (*Arch. f. d. ges. Physiol. XXXVI, 102.*)

Ueber die Grösse des Eiweissumsatzes beim Menschen. Von E. Pflüger und K. Bohland. — Die Verfasser haben, auf Grund der im vorhergehenden Referat mitgetheilten Stickstoffbestimmungen im Harn, Berechnungen über den Eiweissumsatz angestellt, unter der freilich nur annähernd richtigen Voraussetzung, dass der sämmtliche Stickstoff des Harns aus Eiweiss stammt, und haben dabei gefunden, dass die erwachsenen Versuchspersonen im Mittel innerhalb 24 Stunden 1579,9 ccm Harn mit 12,672 g Stickstoff, entsprechend 81,7 g Eiweiss, und zwar 1,249 g per Kilo Körpergewicht ausschieden. Die 3 jüngsten gutgenährten Versuchspersonen zersetzten im Mittel 1,575—1,404—1,361 g, während vier andere, zum Theil unzureichend ernährte Personen, welche die Höhe des Lebens bereits überschritten hatten, 1,225—1,133—1,024—0,915 g Eiweiss zersetzten. (*Arch. f. d. g. Physiol. XXXVI, 165.*)

Die Ausscheidung des Zuckers nach Genuss von Kohlehydraten bei Diabetes mellitus. Von Worm-Müller. — Schon früher hatte Verf. (Ber. d. d. ch. Ges. XVIII, 122) über die Beobachtungen berichtet, welche er bei dem Genuss verschiedentlicher Kohlehydrate bei Gesunden beobachtet: in der vorliegenden Mittheilung schildert er Parallelversuche an Diabetikern der leichteren Form. Diejenigen Kranken, deren Harn durch genau eingehaltene Diät zuckerfrei geworden war, nahmen die Kohlehydrate früh nüchtern zu sich. Der so genommene Traubenzucker ging, wie bei normal Gesunden, in den Harn über, doch war diese vorübergehende Glykosurie nicht immer stärker als normal und fand nach wenigen Stunden ihr Ende; bei Zuführung von Honig, mit 84 g Lävulose neben Traubenzucker, ging eine

grosse Menge des letzteren, aber keine Lävulose, auch wie bei normal Gesunden, in den Harn über. Dagegen trete bei Genuss von stärkehaltigen Nahrungsmitteln sofort Glykose im Harn auf und bei Genuss von Rohr- und Milchzucker gingen nicht diese, sondern nur Traubenzucker in den Harn über. Es unterscheidet sich hiernach der Diabetiker vom Gesunden nicht allein durch die verringerte Fähigkeit, die Kohlehydrate festzuhalten, sondern auch durch eine ganz abnorme Fermentthätigkeit, deren Ort allerdings noch festzustellen ist. (*Arch. f. d. g. Physiol. XXXVI, 172.*)

Ueber die Bildung von Glykuronsäure beim Hungerthier. Von Hans Thierfelder. — Bekanntlich zeigen Leber und Muskeln, auch bei reiner Fleischkost, reichen Gehalt an Glykogen und kann der Verlust derselben, den diese Organe beim Hungern erleiden, ausschliesslich durch Zuführung von Eiweiss wieder ersetzt werden, wodurch die Möglichkeit der Bildung von Kohlehydrat aus von aussen her eingeführtem Eiweiss erwiesen ist. Dagegen scheinen die Ansichten darüber noch getheilt, ob das im Hungerzustande oder bei unzureichender Ernährung zerfallende Eiweiss Kohlehydrat bildet oder nicht. Verf. ist der Meinung, dass sich diese Frage dadurch entscheiden lässt, wenn es gelingt, im Harn von Thieren, die durch längeres Hungern ihren Kohlehydratgehalt eingebüsst haben und denen während der Dauer des Experiments keinerlei Nahrung zugeführt wird, Kohlehydrat oder charakteristische Zersetzungsproducte desselben nachzuweisen. Da man in der Glykuronsäure eine Kohlehydratsäure kennt, welche wegen ihrer nahen Beziehungen zum Traubenzucker wohl mit Recht als ein Oxydationsproduct desselben angesehen wird und welche nach Zuführung der verschiedensten Substanzen, wie Chloralhydrat, Kampher, tert. Alkohole etc., in gepaarter Verbindung im Harn erscheint, so würde ihr Auftreten im Urin von Thieren, welche durch anhaltendes Hungern glykogenfrei geworden sind, den Beweis liefern, dass die Bildung von Kohlehydrat ein mit dem Zerfall von Körpereiweiss verbundener Prozess sei, so hat Verfasser eine Reihe von Versuchen nach dieser Richtung hin mit Kaninchen und einem Hunde angestellt und zu den Experimenten Chloralhydrat und tertiären Amylalkohol angewandt, da von ihnen feststeht, dass sie im Harn normaler Kaninchen als gepaarte Glykuronsäure ausgeschieden werden. Als Beweis für die stattgefundene Vereinigung diente die Fähigkeit des Harns, die Polarisationsebene nach links abzulenken, sowie nach dem Kochen mit Säuren die alkalische Kupferlösung in der Wärme in schöner Weise zu reduciren.

Die Versuche führten zu dem Schluss, dass glykogenfreie Hungerthiere Kohlehydrat bilden, für dessen Quelle nur das Eiweiss des Körpers in Anspruch genommen werden kann. In Uebereinstimmung mit dieser Erfahrung steht die Thatsache, dass auch bei lange anhaltendem Hunger der Kohlehydratgehalt des Blutes nicht herabgesetzt wird. (*Zeitschr. f. physiol. Chem. X, 163.*)

Zur Kenntniss der Gallensäuren. Von Dr. C. Schotten. — Verf. veröffentlicht in der Zeitschr. f. physiol. Chem. X, Seite 175 bis 200 sehr eingehende Arbeiten über die Anthropo-Cholalsäure und die Tauro-Cholalsäure auf welche wir die Interessenten hinzuweisen nicht verabsäumen wollen.

Ueber die Gährung der Cellulose mit Bildung von Methan und Kohlensäure. Von F. Hoppe-Seyler. — Verf. hat eine Reihe von Versuchen, die zum Theil mehrere Jahre fortgeführt sind, angestellt, um diesen Gährungsvorgang in seinen wesentlichen Ursachen und Erscheinungen kennen zu lernen und hat seine Beobachtungen und Erfahrungen in drei Abhandlungen niedergelegt, von denen die erste: „Ueber das Vorkommen der Entwicklung von Methan und Kohlensäure in wasserhaltigem Erdboden“ uns vorliegt, während die zweite in Aussicht gestellte den Gährungsprozess der Cellulose und die dritte die Einwirkungen schildern soll, welche dieser organische Auflösungsvorgang auf das Leben der Organismen

ausübt, sowie die Metamorphosen und Neubildungen von Gesteinschichten und Erzgängen, die er langsam, aber in grossartigem Maasstab vollzieht. In der erwähnten ersten, uns vorliegenden Abhandlung giebt Verf. an der Hand der vorhandenen bezüglichen Literatur einen historischen Rückblick auf alle die Arbeiten, welche zu dem obigen Thema in gewisser Beziehung stehen. Er erwähnt, dass das Vorhandensein entzündbarer Luft in Steinkohlenflötzen und ihr Ausströmen bei der Gewinnung der Steinkohle, sowie das Ausströmen entzündlicher Gase aus Sümpfen, Seen etc. bereits im vorigen Jahrhundert in weiteren Kreisen bekannt war, schon vor dem Briefe des berühmten Physikers Alexander Volta an seinen Freund, den Pater Campi, vom 14. November 1776, welcher diesen Gegenstand behandelt; und doch sei Volta als der eigentliche Entdecker dieser allgemein verbreiteten Naturerscheinung anzusehen, um so mehr, als er zum ersten Male die chemischen Eigenschaften des entwickelten Gases untersucht und dabei gefunden hat, dass dasselbe in bestimmten Volumenverhältnissen mit atmosphärischer Luft gemischt werden muss, um eine möglichst starke Explosion bei der Entzündung der Mischung zu bewirken. Auch hat Volta's Beobachtung festgestellt, dass diese entzündbare Luft nicht bloss in unter Wasser stehendem Lande, sondern auch in solchem Boden sich entwickelt, der nur sehr wenig vermodernde vegetabilische Stoffe enthält; er constatirte ihr Fehlen in solchem Boden, der keine organischen Stoffe einschliesst und ihr reichliches Vorkommen in jeder Erde, die an pflanzlichen und thierischen Resten reich ist. Dagegen war es bis jetzt eine ungelöste Frage: wie die meist stark comprimirt in den Steinkohlen enthaltenen entzündbaren Grubengase entstehen und ob zwischen der Entstehung derselben und der Gasentwicklung im durchfeuchteten Boden, der organische Reste enthält, ein Zusammenhang besteht, der nach der Aehnlichkeit der Zusammensetzung beider doch sehr wahrscheinlich erscheinen muss.

Verf. bringt dann eine Tabelle, in welcher er eine Reihe analytischer Resultate von Gasausströmungen, sogen. Bläsern, aus Steinkohlenflötzen, wie er sie in der bezügl. Literatur gefunden, zusammenstellt (nach Analysen von Th. Graham, Playfair, Fouque, Hilt, E. v. Meyer, Bunsen). Diese Bläser enthielten von 45,0 bis 94,2 Vol.-Proc. Methan oder Grubengas (CH^4), 0,23 bis 5,31 CO^2, 4,50 bis 50,37 N, von Spuren bis 3,0 Vol.-Proc. O und entstammten sowohl englischen Steinkohlenlagern, sowie solchen aus dem Saar-Kohlenbecken, ferner aus den Kohlenrevieren von Zwickau, aus dem Plauen'schen Grunde und von Bochum. Aus einigen dieser Steinkohlen wurden neben geringen Procenten an Sauerstoffgas nur Kohlensäure und Stickstoff erhalten, neben gar keinen oder nur geringen Procenten Methan; in anderen wurden neben Methan noch andere Kohlenwasserstoffe gefunden, welche theils durch rauchende Schwefelsäure absorbirt werden, wie Aethylen und Acetylen oder unabsorbirt blieben, wie die Homologen des Methan. Bunsen hat eine Anzahl von Gasentwicklungen aus Mineralquellen analysirt und in ihnen meist, neben reichlicher Kohlensäure, einen geringen Gehalt an Methan gefunden, aber auch die sich aus dem Boden von stehenden oder fliessenden Wassern entwickelten Gase enthielten, wie z. B. das aus dem Teiche des botanischen Gartens in Marburg ausströmende Gas

	im Sommer	im Winter
CH^4 =	76,61 Vol. Proc.	47,37 Vol. Proc.
CO^2 =	5,36 - -	3,10 - -
N =	18,03 - -	49,39 - -
O =	— - -	0,14 - -

Verf. hat eine grosse Menge von Gasen im Sommer und Winter untersucht, welche an Orten aufgefangen waren, an denen ein recht reines Wasser und ein an vegetabilischen Resten sehr verschieden reicher Boden sich vorfand und constatirt, dass diese Gasentwicklungen im Winter und Frühjahr selbt an den Orten fehlten, an welchen er in warmer Jahreszeit reichliches Gas aufsammeln konnte, dass also die Gasentwicklung von der Temperatur

abhängt. Dieselbe Abhängigkeit ergiebt sich, wenn man eine Portion Schlamm mit Wasser in einen Kolben bringt, den Hals desselben zu einem engen Rohr auszieht, dieses S-förmig krümmt, das offene Ende unter Quecksilber bringt, ein mit Quecksilber gefülltes Rohr über die Mündung im Quecksilber aufstellt und die entwickelten Gasblasen in dem Rohr auffängt. Bei Temperatur über 18° ging die Gasentwicklung lebhaft vor sich, unter 8—10° jedoch konnte auch bei monatelangem Stehen keine Gasentwicklung beobachtet werden.

Dieselben Erfahrungen lieferten im Spätsommer und Herbst im Bodensee angestellte Versuche, denn nach Messungen betrug die Temperatur des Bodenseewassers bei 100 m Tiefe noch nicht +5°. Ferner constatirte Verf., dass Ansammlungen von Gas im Schlamme sich nur dann bilden können, wenn die Entwicklung des Gases schneller stattfindet, als die Diffusion im Wasser das Gas weiter verbreitet. Wenn in dem Schlamme des Bodensees, in der Tiefe, Fäulnissprocesse stattfinden, so würde Schwefeleisen haben entstehen müssen, weil der Boden leicht lösliches Eisensalz und das Wasser Magnesium- oder Calciumsulfat enthielt. Die Gase, welche das Wasser in der Tiefe absorbirt enthält, sind noch nicht analysirt, doch hofft Verf. bald diese Lücke ausfüllen zu können.

Die Chemiker der Challenger-Expedition haben Wasser aus grossen Meerestiefen, zum Theil unmittelbar über dem Grunde, entnommen und auf ihren Gehalt an brennbaren Gasen, aber stets resultatlos untersucht. Die Temperatur in diesen grossen Tiefen des Oceans beträgt 4 bis 5° und noch weniger, selbst in der Nähe des Aequators. In wie weit der Salzgehalt des Seewassers die Methanentwicklung und die Grenztemperaturen ihres Auftretens beeinflusst, ist noch nicht festgestellt. Bemerkenswerth ist, dass Verf. durch Versuche mit Schlamm, der vegetabilische Reste enthielt, unter Zusatz von Wasser, im Glaskolben, Gasmischungen erhielt, die ganz anders zusammengesetzt waren, als die im Freien aus dem Boden aufgefangenen Gasgemische.

Ueber die Stoffe oder den Stoff, welcher im Boden unter Methan- und Kohlensäure-Bildung zerlegt wird, geben Versuche mit Schlamm allein im Glaskolben keinen befriedigenden Aufschluss. Jedesfalls aber entsteht die Gasentwicklung durch Zersetzung von Körpern, die in Wasser fast oder ganz unlöslich sind. Das Aufhören des Processes bei sehr niederer Temperatur, das Wiederbeginnen bei Erhöhung derselben, die dauernde Beseitigung desselben durch Erhitzen über 60°, sowie durch Zusatz von gährungswidrigen Substanzen, müssen, nach des Verf. Meinung, zu der Ueberzeugung führen, dass eine Gährungserscheinung vorliegt. (*Zeitschrift f. physiol. Chem. X. 201—217.*) *P.*

Therapeutische Notizen.

Allgemeine Regeln für die Anwendung des Cocaïns. — Die am leichtetesten anwendbaren und gebräuchlichsten Präparate sind Lösungen der Cocaïnsalze im Verhältniss von 2, 3, 4 und 5 Procent. Um den Effekt der subcutanen Injectionen zu erhöhen, kann man in Fällen von heftigem Erbrechen und heftigen Magenschmerzen, auch innerlich stündlich auch halbstündlich einen Esslöffel darreichen. Bei Augenoperationen wird in der Regel eine 2procentige Lösung in Anwendung gebracht und kann die hierdurch erreichte 5 bis 10 Minuten andauernde Anästhesie durch erneutes Einträufeln verlängert werden. Die Nasen-, Rachen-, Ohren-, Larynx-, Mund-, Vulvovaginal- und Rectal-Schleimhaut kann man mit einer 2 bis 5procentigen Lösung unempfindlich machen, auch kann man das Präparat in Pulverform verwenden. Um die Schleimhaut der Vagina oder des Rectums, bei Aetzungen, unempfindlich zu machen, kann man vortheilhaft Pomaden von 1 bis 2 g Cocaïn auf 30 g Vaseline anwenden. (*Aus „les nouveaux remèdes 1885, 15. Durch Med. chir. Rdsch. XXVII. S. 9.*)

Calcium hippuricum. — Weisses in Wasser lösliches Pulver. Bei Krankheiten empfohlen, die ihren Ursprung einem Ueberschuss von Harnsäure im Körper verdanken. Dosis 0,6 gr.

Pelletierin (Punicin), Alkaloïd aus Cort. Punic. Granat. ($C^{16}H^{30}N^2O^2$) und **Isopelletierin** (gleiche Formel) haben eine kräftige anthelmintische Wirkung.

Gegen Psoriasis empfiehlt Fox die Combination von Chrysarobin und Salicylsäure: Chrysarobini 10 Th. Acid. salicyl. 10 Th. Aetheris 15 Th. Collod. elast. 100 Th. (*Durch D. M. Z. VII, S. 172.*)

Schwefelkohlenstoff bei infectiöser Diarrhöe empfiehlt Dujardin-Beaumetz und behauptet, dass die toxischen Eigenschaften, welche bei der Anwendung des Mittels zu übeln Zufällen führten, durch Darreichung kleiner Dosen bedeutend abgeschwächt werden. Es soll, mit Wasser verdünnt, bei den infectiösen Formen der Diarrhöe, besonders in denen des typhösen Fiebers, sehr werthvolle Dienste thun. Die Art der Darreichung ist folgende: Alkohol sulf. 25,0 gr., Spir. Menth. pip. 50 gtt., Aq. dest. 500,0 gr. In einem Gefäss gut durchgeschüttelt wird die Mischung zum Absetzen hingestellt und die klare Flüssigkeit nach Bedarf abgegossen und zu dem Rückstande das dem entnommenen gleiche Quantum Wasser wieder zugefügt, geschüttelt und wieder zum Absetzen ruhig hingestellt. Von der klaren Lösung kann man täglich 4—10 Esslöffel voll verabreichen. Als passendes Medium wird von Dujardin-Beaumetz Milch empfohlen. (*Durch M. chir. Rdsch. XXVII. 1.*)

Pichi (Fabiana imbricata), eine chilenische Pflanze, wird von Rodriguez im Diario medico-farmaceutico bei Krankheiten der Harnorgane und Leber als sehr wirksam empfohlen. Ein Fluid-Extract wird 4 bis 6 Mal täglich esslöffelweise gegeben. Nach Demarchi enthält Pichi ein aromatisches Oel, ein Harz und eine in Nadeln krystallisirende, dem Aeskulin und Fraxin ähnliche Substanz. (*Nach Med. Times. Durch D. M. Z. VII. 2.*)

Ditana digitifolia. — Prota-Giurleo erhielt 1870 von einem in Mexiko wohnenden italienischen Apotheker die Blüthen einer Urwald-Pflanze, die er nach der Form ihrer Blätter Ditana digitifolia nannte. Mit derselben angestellte Versuche ergaben, dass dieselbe die Milchsecretion vermehrt und, wo dieselbe aus besonderen Gründen verschwunden ist oder wenn sie vorher niemals existirt hat, diese Secretion wieder hervorruft. Diesem Einfluss der Ditana entgegengesetzt ist die Wirkung von Ligustrum vulgare und Rhamnus alaternus, indem diese die Secretion vermindern und aufheben. (*Durch D. Med. Z. VII. 249.*)

Neuere Heilmittel nach E. Merck's Circular:

Absynthin, das bittere Princip der Artemisia Absynthium. In Alkohol und Chloroform leicht, schwerer in Aether, fast gar nicht in Wasser löslich. Als Febrifugum empfohlen. Dosis 0,1 bis 0,25 gr.

Apiol. alb. crist. (Petersilien-Kampfer $C^{12}H^{14}O^4$). In den Samen von Petroselinum sativum neben Apiin und ätherischem Oele enthalten. Weisse Nadeln von schwachem Petersiliengeruch, die bei 32° C. schmelzen. In Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich. Gegen Wechselfieber und Dysmenorrhöe empfohlen. Dosis 0,25 gr.

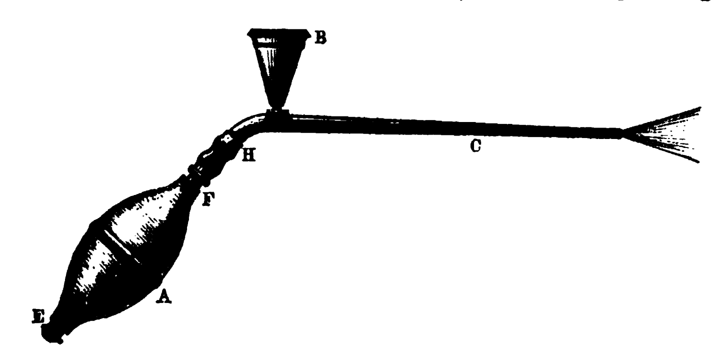
Aseptol (C^6H^4, OH, SO^2, OH). In Wasser, Alkohol und Glycerin in jedem Verhältniss löslich. Ungiftiger Ersatz für Phenol und Salicylsäure.

Benzoylecgonin ($C^9H^{14}NO^3$—C^7H^5O). Bei der Cocaïndarstellung als Nebenprodukt gewonnen. In Wasser leicht, schwierig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Prismatische Krystalle mit $4H^2O$, bei 90—92° schmelzend. Durch Methylirung des Benzoylecgonins lässt sich dieses in Cocaïn (Methyl-Benzoylecgonin) überführen.

Boldin. Alkaloïd aus den Blättern von Boldoa fragrans Gay (syn. Penmus Boldo Molin.), einer immergrünen, strauchartigen Pflanze Boliviens und Chilis. Löslich in Aether, Alkohol und angesäuertem Wasser. Bei Leberkrankheiten, Blasenkatarrh, auch als Hypnoticum empfohlen. *P.*

Vom Auslande.

Ein neuer Pulverzerstäuber. — Dieser Zerstäuber, hauptsächlich bestimmt für medicinische Zwecke, zum Gebrauch der Laryngologen, ist von J. D. Kelly empfohlen. Die Vortheile, welche mit diesem Instrument errungen werden, bestehen darin, dass das Blasen mit dem Munde sowie das Verschütten des Pulvers verhindert wird, dass überhaupt die ganze



Handhabung desselben eine leichte und bequeme ist. Die Figur veranschaulicht das kleine Instrument ohne weitere Erklärung, der Ballon ist aus Gummi, die Röhre und der Aufsatz aus Hartgummi. Als Fabrikanten sind Tiemann & Co., Newyork angegeben. (*Ther. Gazette 1886, pag. 87.*)

Menge der Blausäure im ätherischen Bittermandelöl. — J. O. Braithwaite bestimmte den Blausäuregehalt verschiedener Bittermandelöle; er fand 6,3, 5,3, 5,5 und 4,1 Procent, also weit geringere Mengen, als Pereira, Schrader und Göppert angegeben haben. Der analytische Weg war der folgende: 1 g Oel wurde in 5 g Alkohol gelöst und 45 ccm Wasser zugefügt; dann wurde mit ammoniakalischem Silbernitrat gefällt, geschüttelt, der Ueberschuss von Ammoniak mit Salpetersäure neutralisirt und der Niederschlag von Cyansilber auf gewöhnliche Weise gewaschen, getrocknet und gewogen.
Die volumetrische Methode, welche Braithwaite ebenfalls versuchte, gab keine zufriedenstellenden Resultate. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 659.*)

Reinheit des käuflichen spanischen Safrans. — Die schon so oft erörterte Frage über die Verfälschungen des spanischen Safrans bespricht auf's Neue John Maisch. Im Allgemeinen sind die Resultate seiner Untersuchung günstig zu nennen, denn unter 13 Proben fand sich nur eine sehr schlechte, fast nur aus den Blüthen von Carthamus bestehende. Einige Sorten waren vorzüglich, andere minder gut. Maisch ist der Ansicht, dass der Valencia-Safran fast immer in vorzüglicher Güte, der Alicante-Safran fast immer mehr oder weniger verfälscht in den Handel kommt. (*Pharm. Journ. Transact. 1886. Seite 663.*) Dr. *O. S.*

Der Cinchonidingehalt des Chininsulfats beschäftigt den bedeutenden Forscher Dr. J. E. De Vrij fortgesetzt in der lebhaftesten Weise und es macht sich der Genannte durch diese Arbeiten in hohem Maasse verdient. Auch Nr. 46—48 seiner chinologischen Studien, welche den werthvollsten Theil der „Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland" bilden, befassen sich wieder mit dem bezeichneten Gegenstande. Es wird darin der wenig erbauliche Nachweis geliefert, dass es mit der Reinheit des Chininsulfats vielfach nicht zum Besten bestellt ist, indem in einer Reihe von englischen, französischen und deutschen Fabrikmarken ein zwischen 5 und 17 Procent schwankender Gehalt an Cinchonidinsulfat nachgewiesen wurde.

Betreffs der Einzelheiten muss auf die Originalarbeit verwiesen werden. Nur möchten wir uns gestatten, angesichts der Schwierigkeiten einer strengen Prüfung des Chininsulfats aufs Neue darauf hinzuweisen, wie leicht man allen diesen Dingen ausweichen könnte, wenn man sich dem mit Unrecht zurückgesetzten Chininbisulfat zuwenden wollte, welches sehr leicht rein herzustellen und als rein zu erkennen ist. (*Separatabdrücke der Nieuw Tijdschr. v. Pharm. Nederl.*)

Stickoxydul, zur Anästhesirung bei Operationen verwendet, scheint denn doch nicht die ihm bisher zugeschriebene Harmlosigkeit zu besitzen. Laffont hat als erwiesene Folge beobachtet Abortus, Chlorose, erneute Anfälle bei früher epileptisch Gewesenen, Wassersucht und Albuminurie bei vorhandener Klappeninsufficienz und endlich wesentliche Verschlimmerung von Diabetes. Er hat ferner gefunden, dass mit der Stickoxydulanästhesie eine bedeutende Hyperglycämie auftritt, so dass der Glykosegehalt des Blutes, welcher normal selten 0,15 Procent beträgt, plötzlich bis zu 0,3 Procent ansteigt. Störungen im Herzschlag, Schwankungen im Blutdruck und wesentliche Aenderungen der Athmungserscheinungen gelangten gleichfalls zur Wahrnehmung. (*Ac. d. sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 286.*)

Die normale Chlorophyllwirkung, charakterisirt durch Aufnahme von Kohlensäure und Abgabe von Sauerstoff seitens der lebenden Pflanze, wurde bisher ausschliesslich auf Rechnung des Lichtes in seiner durchs Auge wahrnehmbaren Gestalt geschrieben. Nun haben aber Bonnier und Mangin durch Experimente unter einer dunkeln Glasglocke bewiesen, dass auch in der ultravioletten Dunkelheit, also in dem an das äusserste Violett des Spectrums grenzenden dunkeln Raum noch eine sehr merkbare Chlorophyllthätigkeit stattfindet. Damit ist die Kette der Beweise für die Existenz von dem Auge nicht mehr wahrnehmbaren Lichtstrahlen jenseits des Violetts abermals vergrössert worden. (*Ac. d. sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 285.*)

Jodaldehyd bildet sich zwar auch bei der directen Einwirkung von Jod auf Aldehyd, kann aber von einem Ueberschuss des einen oder andern der beiden genannten Stoffe nicht ohne Zersetzung befreit werden. Dagegen erhält man ihn nach Chautard sehr leicht rein, wenn man auf den im Wasser gelösten Aldehyd eine Mischung von Jod und Jodsäure wirken lässt, denn $5(C^2H^4O) + 4J + JO^3H = 5(C^2H^3JO) + 3H^2O$. Der reine Jodaldehyd, welcher mit Jodacetyl isomer ist, bildet eine klare, farblose, ölartige, flüchtige, nicht entzündliche Flüssigkeit, welche am Lichte rasch dunkelt, bei $-20°$ noch nicht fest wird und sich bei $+20°$ zersetzt; spec. Gew. = 2,14. Der Körper wirkt heftig ätzend und seine Dämpfe greifen die Athmungswerkzeuge stark an. In Wasser wenig löslich, wird er von Weingeist, Aether, Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältniss aufgenommen. Chlor und Brom machen Jod daraus frei unter gleichzeitiger Bildung einer Reihe complicirter Zersetzungsproducte. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 282.*) Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Die mikroskopische Untersuchung des Schweinefleisches auf Trichinen und Finnen. Rathgeber für Fleischschauer in populärer Darstellung mit 21 Abbildungen auf 6 lithographischen Tafeln von Dr. C. Roller, Königl. Kreiswundarzt in Trier. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Trier 1886. Verlag von H. Stephanus. Preis 1 Mark 20 Pf. — Das in zweiter Auflage vorliegende kleine Werk kann allen Denen, welche sich mit Fleischschau

beschäftigen, bestens empfohlen werden. Das Buch berücksichtigt vor Allem das praktische Bedürfniss; es hält sich deshalb z. B. fern von gelehrten Erklärungen über die Brechung des Lichts, behandelt dagegen mit besonderer Sorgfalt diejenigen Punkte, welche für den gewöhnlichen praktischen Fleischschauer leicht Veranlassung zu gefährlichen Irrthümern geben. Der Zweck des Buches, ein sicherer Rathgeber zu sein, wird vortrefflich unterstützt durch eine grössere Anzahl vom Verf. selbstgefertigter naturgetreuer Abbildungen von Trichinen und Finnen in ihren verschiedenen Lebensabschnitten und insbesondere auch von allen den Dingen, welche die mikroskopische Untersuchung erschweren können, wie Psorospermien-Schläuche, Luftblasen, Fettzellen, Muskelfasern, Gefässe, sehnige Stränge, Nerven, Haare, Fasern von Baumwolle, Leinen u. s. w. Solche Abbildungen nützen mehr, als viele Bogen Text, weil sie dem Fleischschauer jeden Augenblick Gelegenheit bieten, sich sicher und schnell bei Durchmusterung seiner Präparate zurecht zu finden. — Den Schluss des Werkchens machen die Bestimmungen des deutschen Strafgesetzbuches über die Fahrlässigkeit im Beruf, sowie einige amtliche Bekanntmachungen, die Ausführung der Fleischschau selbst und die Prüfung amtlich zu bestallender Fleischschauer betreffend.

Dresden. *G. Hofmann.*

Illustrirtes Gartenbuch. Eine leicht fassliche Anleitung zur Anlage und Pflege des Blumen-, Gemüse- und Obstgartens von Hüttig, Director emerit. des Gartenbaues. Stuttgart bei Jul. Hoffmann. — Der durch seine Bücher und die in den verschiedenen Zeitschriften niedergelegten vielen Abhandlungen allgemein gekannte und geschätzte Verfasser hat sein neuestes Werk vorzugsweise für Gartenfreunde, weniger für Fachleute geschrieben und will ihnen in demselben eine leicht verständliche Anweisung betreffs der verschiedenen im Garten vorzunehmenden Arbeiten geben. Das Buch zerfällt in zwei Abschnitte, einen theoretischen und einen praktischen. In dem ersten wird unter zu Grundelegung von Leunis Synopsis der Pflanzenkunde (von Dr. Frank neu bearbeitet) zunächst die Eintheilung der Pflanzen in Acotyledonen, Monocotyledonen und Dicotyledonen gegeben, an die sich dann die weitere in Familien, Gattungen und Species anschliesst. Darauf folgt eine eingehendere Besprechung der Pflanzenorgane, der einfachen — Zellen, Gefässe — wie der zusammengesetzten — Axe (Wurzel und Stamm), Seitenorgane (Blätter) und Endorgane (Knospe, Blüthe und Frucht). S. 37—44 handeln von der Ernährung der Pflanzen und S. 45—76 wird die Vermehrung und Fortpflanzung besprochen, die natürliche durch Aussaat, die künstliche durch Theilung, Stecklinge, Absenkung, Veredlung, Pfropfen etc. In dem die praktischen Arbeiten betreffenden Abschnitte, der schon damit beginnt, wird dann die Anlage und Eintheilung von Zier-, Gemüse- und Obstgarten besprochen und über Boden und Bodenverbesserung Aufschluss und Anweisung gegeben. Den Schluss bildet ein Kapitel über die Pflanzenfeinde, über die Krankheiten der Obstbäume und des Weinstockes. Zahlreiche Abbildungen, nicht nur von zur Anpflanzung empfohlenen Bäumen, Sträuchern, Blumen und Gemüsen, auch solche, welche die verschiedenen Manipulationen — Pfropfen, Oculiren, Copuliren etc. — erläutern, und von Gartenutensilien, tragen wesentlich zum Verständniss bei. Wenn auch zur Zeit kein Mangel an brauchbaren und guten Gartenbüchern, so bietet das vorliegende doch so manche Vorzüge, insofern es den Leser mit den Grundzügen der Botanik bekannt macht und den angehenden Praktiker über alle in der Gärtnerei vorkommende Fragen kurze und leicht verständliche Auskunft giebt, ihn auch bei Neuanlagen bezüglich Auswahl der Pflanzen für Blumen-, Gemüse- und Obstgärten an die Hand geht. Druck, Einband und Ausstattung ist lobend anzuerkennen und der Preis (4 M.) als ein mässiger zu bezeichnen.

Jena. *Bertram.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 12. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

1. Ueber die Jervasäure,

ein neues Vorkommen der Chelidonsäure.

Von Ernst Schmidt.

Bei Gelegenheit der Untersuchung über die Bestandtheile des Schöllkrautes *(Chelidonium majus)*, die auf meine Veranlassung seit einiger Zeit im Laboratorium des hiesigen pharmaceutisch-chemischen Instituts ausgeführt werden,[1] fiel mir die Aehnlichkeit auf, welche zwischen der Chelidonsäure und der von H. Weppen[2] in der weissen Nieswurz entdeckten Jervasäure, sowohl bezüglich der Zusammensetzung, als auch bezüglich des chemischen Verhaltens obwaltet. Nach einem Vergleich der beiden Säuren sprach ich daher in einer vorläufigen Mittheilung auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Strassburg die Vermuthung aus, dass als Jervasäure und Chelidonsäure wenn nicht zwei identische, so doch zwei chemisch sehr nahe verwandte Verbindungen vorliegen. In dem weiteren Verlaufe der bezüglichen Untersuchungen hat sich jene Vermuthung vollkommen bestätigt.

Herr Dr. Weppen hatte die Güte, mir mit grosser Bereitwilligkeit die seiner Zeit von ihm dargestellte Jervasäure zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Mit Hülfe dieses Materiales war der Nachweis der Identität von Jervasäure und Chelidonsäure um so weniger mit Schwierigkeiten verknüpft, als die Eigenschaften der Chelidonsäure gerade in der jüngsten Zeit durch die vortrefflichen

1) Tageblatt der 58. Naturforscher-Versammlung.
2) Archiv d. Pharm. 1873, 101 u. 193.

Arbeiten von Lerch[1] und von Lieben und Haitinger[2] in eingehender Weise erforscht sind.

Die Reinigung der mir von Herrn Dr. Weppen in Gestalt eines gelblich-weissen, krystallinischen Pulvers übermittelten Jervasäure geschah in der Weise, dass dieselbe in das gut krystallisirende saure Silbersalz übergeführt und aus letzterem dann die freie Säure durch Einwirkung von Salzsäure abgeschieden wurde. Auf diesem Wege resultirte die Jervasäure leicht in vollständiger Reinheit. Die Eigenschaften der freien Säure, sowie die ihres Calciumsalzes und ihrer Silberverbindungen fand ich im vollen Einklange mit den exacten Angaben, welche Weppen über dieselben machte. Das Gleiche gilt für die gewonnenen analytischen Daten, welche Weppen auf die Formel $C^{14}H^{10}O^{12}$ berechnet, während sie ebenso gut mit der halbirten, um ein Atom Wasserstoff ärmeren Formel $C^{7}H^{4}O^{6}$ im Einklang stehen.

Die zu den nachstehenden Untersuchungen verwendete Chelidonsäure war von Herrn stud. pharm. H. Schreiber nach den Angaben von Lieben und Haitinger aus frischem Schöllkraute dargestellt worden.

Die aus dem sauren jervasauren Silber durch Salzsäure isolirte Jervasäure bildete nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, je nach der Concentration der Lösungen, entweder ein weisses, krystallinisches, aus einem Haufwerk von mikroskopisch kleinen, verfilzten Nadeln bestehendes Pulver oder wohlausgebildete, weisse, verfilzte Nadeln. Die Chelidonsäure schied sich aus ihrer wässerigen Lösung in den gleichen Formen aus, so dass in dem Aeusseren der beiden Säuren keinerlei Unterschied zu constatiren war. Auch in dem Verhalten beim Erhitzen, sowie in der Löslichkeit in Wasser, Alkohol etc. war eine vollkommene Uebereinstimmung vorhanden. Beide Säuren zeigten keinen scharfen Schmelzpunkt; bei 240° C. war nur eine dunklere Färbung, aber noch kein Schmelzen bemerkbar.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit in Wasser wurden folgende Daten ermittelt:

5,7434 g der wässerigen Lösung der Jervasäure, bei 13° C. gesättigt, gaben beim Eindampfen und Trocknen bei 100° C. 0,0572 g Rückstand, entsprechend 0,995 : 100.

---

1) Monatsch. f. Chem. 1884, 367.
2) Monatsch. f. Chem. 1884, 339 und 1885, 279.

6,3844 g der wässerigen Lösung der Chelidonsäure, bei 13 ° C. gesättigt, gaben nach dem Eindampfen und Trocknen bei 100 ° C. 0,0616 g Rückstand, entsprechend 0,964 : 100.

Nach Weppen lösen 100 Theile Wasser bei 17,5 ° R. 0,94, bezüglich 0,99 Theile Jervasäure (bei 80 — 100 ° getrocknet).

Die Analyse der Jervasäure führte zu der Formel $C^7H^4O^6 + H^2O$.

1) 0,1296 g der lufttrockenen Säure verloren bei 150 ° C. 0,0078 g an Gewicht, entsprechend einem Krystallwassergehalte von 6,02 Proc.

2) 0,1905 g in gleicher Weise getrocknet, verloren 0,0155 g an Gewicht, entsprechend einem Krystallwassergehalte von 8,14 Proc.

Die Formel $C^7H^4O^6 + H^2O$ verlangt 8,91 Proc. H^2O, Weppen fand im Mittel 8,9 Proc. H^2O.

0,150 der bei 150 g getrockneten Jervasäure lieferten 0,035 g H^2O und 0,350 g CO^2.

In Procenten:

C	45,46
H	2,59

Berechnet für:

	$C^7H^4O^6$	$C^{14}H^{10}O^{12}$	Weppen (Mittel)
C	45,65	45,40	45,04
H	2,17	2,70	2,61

Verhalten der Jervasäure gegen ätzende Alkalien.

Bezüglich des Verhaltens der Jervasäure gegen ätzende Alkalien und alkalische Erden beobachtete Weppen bereits, dass schon ein geringer Ueberschuss von letzteren Verbindungen eine intensive Gelbfärbung hervorruft. Diese characteristische Eigenschaft der Jervasäure steht im vollen Einklange mit dem Verhalten, welches die Chelidonsäure unter den gleichen Bedingungen zeigt. Wie Lerch und gleichzeitig Lieben und Haitinger (l. c.) gezeigt haben, basirt diese Gelbfärbung auf der Bildung einer neuen, durch Wasseraufnahme entstandenen Säure $C^7H^6O^7$, der Chelihydronsäure (Lerch) oder der Xanthochelidonsäure von Lieben und Haitinger, die schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Salzsäure unter Entfärbung wieder in Chelidonsäure zurückverwandelt wird:

$$C^7H^4O^6 + H^2O = C^7H^6O^7$$

Chelidonsäure Chelihydronsäure.

Bei einer Wiederholung dieser Versuche mit der Jervasäure beobachtete ich eine vollkommene Uebereinstimmung mit dem Ver-

halten der Chelidonsäure. Eine gleiche Uebereinstimmung war auch in den Spaltungsproducten zu constatiren, die durch die längere Einwirkung von ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden, namentlich in der Wärme, aus beiden Säuren gebildet wurden. Sowohl Lerch, als auch Lieben und Haitinger haben den Nachweis geführt, dass die Chelidonsäure bei längerem Stehen ihrer alkalisch gemachten Auflösung oder beim Kochen mit aetzenden Alkalien oder alkalischen Erden quantitativ in Aceton und Oxalsäure im Sinne nachstehender Gleichung zerlegt wird:

$$C^7H^4O^6 + 3H^2O = 2C^2H^2O^4 + C^3H^6O.$$

Aehnliche Versuche sind auch bereits von Weppen mit der Jervasäure ausgeführt, jedoch nicht zum Abschluss gebracht worden. Weppen kochte die Lösung der Jervasäure mit heiss gesättigter Aetzbarytlösung $^1/_2$ Stunde lang, liess alsdann die Mischung absetzen und filtrirte den gebildeten citronengelben Niederschlag von der farblosen Flüssigkeit ab. Nach dem Auswaschen suspendirte Weppen den Niederschlag in Wasser, zerlegte ihn mit verdünnter Schwefelsäure und dampfte das Filtrat auf ein geringes Volum ein. Auf diese Weise resultirten farblose, wohl ausgebildete Krystalle einer bei 99—100° schmelzenden Säure, die insofern ein von der Jervasäure abweichendes Verhalten zeigte, als sie sich als schmelzbar, flüchtig und in Wasser sehr leicht löslich erwies. Ueber die chemische Natur dieses Spaltungsproductes, sowie über die Zusammensetzung desselben fehlen weitere Angaben. Herr Dr. Weppen hatte die Güte, mir auch von dieser Säure ein beträchtliches Quantum, und zwar in wohl ausgebildeten monoklinen Krystallen, zur weiteren Untersuchung zu übermitteln. Der Schmelzpunkt (100° C.), der Wassergehalt, die Zusammensetzung und das Verhalten gegen Calciumsalze kennzeichnete jenes Spaltungsproduct als reine Oxalsäure: $C^2H^2O^4 + 2H^2O$.

Um einestheils zu constatiren, ob bei der Einwirkung von Barythydrat auf Jervasäure, ebenso wie aus der Chelidonsäure neben Oxalsäure auch Aceton gebildet wird, anderentheils um die Menge der gebildeten Oxalsäure quantitativ zu bestimmen, kochte ich 0,473 g lufttrockener Jervasäure so lange am Rückflusskühler mit einer wässerigen Lösung von Barythydrat, bis die zunächst eingetretene Gelbfärbung vollständig wieder verschwunden war und unterwarf alsdann das Reactionsproduct der Destillation. In dem auf diese Weise gewonnenen Destillate liess sich die Gegenwart des Acetons sowohl durch den Geruch, als auch durch die Jodoformreaction, sowie end-

lich durch das Verhalten gegen alkalische Nitroprussidnatriumlösung (Legal'sche Reaction) leicht nachweisen. In dem Destillationsrückstande wurde sodann, nach Abscheidung des Baryums durch verdünnte Schwefelsäure, die Menge der gebildeten Oxalsäure in der üblichen Weise als Calciumoxalat, bezüglich Calciumoxyd bestimmt:

Jene 0,473 g Jervasäure: $C^7H^4O^6 + H^2O$, lieferten unter obigen Bedingungen 0,254 g Calciumoxyd = 0,4082 g Oxalsäure = 86,30 Proc. $C^2H^2O^4$. Die Chelidonsäure liefert unter den gleichen Versuchsbedingungen 89,1 Proc. Oxalsäure: $C^2H^2O^4$. Die relativ geringe Differenz zwischen der gefundenen und der berechneten Menge Oxalsäure findet vielleicht dadurch eine Erklärung, dass eine geringe Menge dieser Säure durch das anhaltende Kochen mit conc. Barythydratlösung eine weitere Zersetzung erlitten hat. Immerhin dürfte nach diesen Versuchsresultaten wohl anzunehmen sein, dass auch die Jervasäure durch Aetzbaryt im Sinne obiger Gleichung in Aceton und Oxalsäure gespalten wird.

Verhalten der Jervasäure gegen Ammoniak.

Durch die Untersuchungen von Lietzenmeyer, von Lerch und von Lieben und Haitinger (l. c.) ist der Nachweis geliefert, dass die Chelidonsäure durch Ammoniak in eine stickstoffhaltige Säure $C^7H^7NO^5$ verwandelt wird:

$$C^7H^4O^6 + NH^3 = H^2O + C^7H^5NO^5,$$

eine Säure, die Lietzenmeyer als Ammonchelidonsäure, Lerch als Chelidamsäure, Lieben und Haitinger als Oxypyridindicarbonsäure bezeichnen. Zur Identificirung von Jervasäure und Chelidonsäure schien es angezeigt zu sein, zu versuchen, ob auch die Jervasäure diese charakteristische Verbindung liefert. Die bezüglichen Versuche haben in der That gezeigt, dass auch die Jervasäure durch Ammoniak leicht in eine Oxypyridindicarbonsäure übergeführt werden kann, die sowohl in ihren Eigenschaften, als auch in dem Verhalten des daraus dargestellten Oxypyridins genau mit den Angaben übereinstimmt, welche von Lieben und Haitinger und von Lerch über die entsprechenden Abkömmlinge der Chelidonsäure vorliegen.

Zur Darstellung der Ammonjervasäure wurde die freie Jervasäure in starkem Ammoniak gelöst, die Lösung mehrere Stunden lang im Wasserbade erhitzt, hierauf zur Trockne verdampft, der Verdampfungsrückstand mit Salzsäure zerlegt und das ausgeschiedene, weisse, krystallinische Pulver aus heissem, Salzsäure enthaltendem Wasser

umkrystallisirt. Die auf diese Weise gewonnene Ammonjervasäure bildete kleine, schwach gelblich gefärbte Kryställchen, die sich kaum in kaltem Wasser, schwer in heissem Wasser lösten, dagegen leicht von verdünnter Kali- oder Natronlauge, und zwar ohne Gelbfärbung, aufgelöst wurden.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen:

1) 0,243 der bei 100° C. getrockneten Ammonjervasäure lieferten 0,375 g CO^2 und 0,0784 g H^2O.

2) 0,1592 g der bei 100° C. getrockneten Ammonjervasäure lieferten 0,2462 g CO^2 und 0,0542 g H^2O.

	Gefunden		Berechnet für
	1.	2.	$C^7H^5NO^5 + H^2O$
C	42,05	42,17	41,79
H	3,59	3,78	3,48

Eisenchlorid- und Eisenvitriollösung riefen in der wässerigen Lösung der Ammonjervasäure, ebenso wie in der der Ammonchelidonsäure eine gelbrothe Färbung hervor; die durch Eisenvitriol hervorgerufene Färbung ging bei längerem Stehen in ein intensives Roth über. Silbernitrat erzeugte in wässeriger Ammonjervasäurelösung einen weissen, gelatinösen Niederschlag. Auf Zusatz von Bromwasser und Abdampfen der Lösung resultirten bromhaltige Krystallnadeln, deren Lösung durch Eisenchlorid intensiv purpurroth gefärbt wurde. Letzteres Reactionsproduct dürfte wohl identisch sein mit der von Lieben und Haitinger aus Ammonchelidonsäure dargestellten Dibromammonchelidonsäure. Durch längeres Erhitzen mit Wasser auf 200° C., ebenso durch trockene Destillation wurde die Ammonjervasäure, entsprechend der Ammonchelidonsäure, unter Abspaltung von Kohlensäureanhydrid, in Oxypyridin verwandelt:

$$C^7H^5NO^5 = 2CO^2 + C^5H^5NO$$

Ammonjervasäure Oxypyridin.

Das auf die eine oder die andere Weise nach den Angaben von Lieben und Haitinger aus der Ammonjervasäure gewonnene Oxypyridin bildete eine farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, krystallinische Masse, welche über Schwefelsäure rasch verwitterte. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Chloroform resultirte dasselbe in glänzenden, durchsichtigen, bei 148° C. schmelzenden Nadeln. Auch in ihren sonstigen Eigenschaften, wie in dem Verhalten gegen Brom, Jod-Jodkalium, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure

und Platinchlorid, entsprach die aus Ammonjervasäure gewonnene Verbindung genau den Angaben, welche Lieben und Haitinger über das aus Ammonchelidonsäure erhaltene Oxypyridin machen.

Oxypyridinplatinchlorid.

Das aus obigem Oxypyridin dargestellte Platindoppelsalz resultirte beim freiwilligen Verdunsten seiner wässerigen Lösung in wohl ausgebildeten, orangegelben, säulenförmigen, zuweilen auch tafelförmigen Krystallen, deren Zusammensetzung bald der Formel $(C^5H^5NO)^2 H^2PtCl^6 + H^2O$, bald der Formel $(C^5H^5NO)^2H^2PtCl^6 + 2H^2O$ entsprach. Nach Lerch bildete das Oxypyridinplatinchlorid ziemlich grosse rhombische Säulen der Formel $(C^5H^5NO)^2H^2PtCl^6 + H^2O$,[1] nach Lieben und Haitinger körnige Krystalle des monoklinen Systems, die aus nicht zu saurer Lösung abgeschieden, 2 Molecüle Krystallwasser enthalten.

Die Analysen des aus Ammonjervasäure dargestellten Oxypyridinplatinchlorids lieferten folgende Zahlen:

1) 0,2398 g Substanz verloren bei 100 ° C. 0,007 g an Gewicht = 2,91 Proc. H^2O; die Formel $(C^5H^5NO)^2H^2PtCl^6 + H^2O$ verlangt 2,91 Proc.

2) 0,2656 g Substanz verloren bei 100 ° C. 0,015 g an Gewicht = 5,64 Proc. H^2O; die Formel $(C^5H^5NO)^2H^2PtCl^6 + 2H^2O$ verlangt 5,66 Proc.

3) 0,2484 g der bei 100 ° C. getrockneten Substanz lieferten 0,187 g CO^2, 0,0572 g H^2O und 0,0826 g Pt.

	Gefunden	Berechnet für $(C^5H^5NO)^2H^2PtCl^6$
C	20,53	20,02
H	2,55	2,00
Pt	33,25	32,75

0,210 g lufttrockener Substanz lieferten 0,0646 g Pt = 30,76 Proc.; das Salz $(C^5H^5NO)^2H^2PtCl^6 + 2H^2O$ verlangt 30,64 Proc.

Bibromoxypyridinplatinchlorid.

Obschon das aus Ammonjervasäure gewonnene Oxypyridin in allen im Vorstehenden beschriebenen Eigenschaften mit der von Lerch und von Lieben und Haitinger aus Ammonchelidonsäure darge-

1) Die Analysen von Lerch stimmen jedoch auf die Verbindung $(C^5H^5NO)^2H^2PtCl^6 + 2H^2O$.

stellten Verbindung übereinstimmt, so habe ich es doch nicht für überflüssig gehalten, auch noch das Bromderivat desselben darzustellen, da gerade letzteres für das aus Ammonchelidonsäure darstellbare Oxypyridin besonders charakteristisch ist. Versetzt man die wässerige Lösung obigen Oxypyridins mit Bromwasser im Ueberschuss, so scheidet sich, entsprechend den Angaben von Lieben und Haitinger, sofort ein aus kleinen Blättchen bestehender Niederschlag von Dibromoxypyridin: $C^5H^3Br^2NO$, aus. Das aus letzterem dargestellte Platindoppelsalz resultirte beim Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser in orangegelben Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel $(C^5H^3Br^2NO)^2H^2PtCl^6$ entsprach.

0,223 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten 0,0462 g Pt.

Gefunden	Berechnet für $(C^5H^3Br^2NO)^2H^2PtCl^6$
Pt 20,72	21,24

Aus Vorstehendem geht hervor, dass die Jervasäure in ihren Eigenschaften und in denen ihrer Zersetzungsproducte genau mit den Angaben übereinstimmt, welche über die Chelidonsäure vorliegen, an einer Identität beider Säuren dürfte somit wohl nicht zu zweifeln sein. In Rücksicht hierauf habe ich daher von einem Vergleiche der Salze der beiden Säuren abgesehen und nur zur Bestätigung der Zweibasicität der Jervasäure — Weppen sprach dieselbe als eine vierbasische Säure an — das saure und das neutrale Silbersalz nach den Angaben dieses Forschers dargestellt. Hierbei stellte es sich heraus, wie im Voraus zu erwarten war, dass diese beiden Verbindungen sowohl in ihren Eigenschaften, als auch in ihrer Zusammensetzung nicht allein den Angaben entsprechen, welche Weppen über dieselben macht, sondern auch mit denen im Einklang stehen, die über die entsprechenden Salze der Chelidonsäure vorliegen.

Saures jervasaures Silber.

Das saure jervasaure Silber schied sich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in langen, feinen Nadeln aus, deren Zusammensetzung der Formel $C^7H^3AgO^6 + H^2O$ entspricht.

Die bezüglichen Analysen lieferten folgende Zahlen:

1) 0,192 g der lufttrockenen Verbindung verloren bei 130° C. 0,0112 g an Gewicht, entsprechend einem Wassergehalte von 5,83 Proc. Obige Formel verlangt 5,81 Proc.

2) 0,174 g des bei 130° C. getrockneten Salzes ergaben 0,0644 g Ag, 0,1822 g CO^2 und 0,0174 g H^2O.

3) 0,1524 g des bei 130° C. getrockneten Salzes ergaben 0,0568 g Ag, 0,1614 g CO^2 und 0,0174 g H^2O.

	Gefunden		Berechnet für
	2.	3.	$C^7H^3AgO^6$
C	28,55	28,88	28,90
H	1,11	1,26	1,03
Ag	37,01	37,27	37,11

Das saure chelidonsaure Silber: $C^7H^3AgO^6 + H^2O$, bildet nach Lerch weisse, glänzende Nadeln, die erst gegen 150° C. ihr Krystallwasser verlieren. Weppen fand für das saure jervasaure Silber im Mittel 5,63 Proc. Krystallwasser und 36,74 Proc. Silber.

Neutrales jervasaures Silber.

Das neutrale jervasaure Silber resultirte nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in kleinen, nadelförmigen Kryställchen, deren Zusammensetzung der Formel $C^7H^2Ag^2O^6$ entspricht.

0,310 g des bei 100° getrockneten Salzes ergaben 0,166 g Ag.

Gefunden	Berechnet
53,55	54,25

Weppen fand im Mittel 53,39 Proc. Ag. Das neutrale chelidonsaure Silber: $C^7H^2Ag^2O^6$, stimmt in seinen Eigenschaften mit dem jervasauren Silber überein.

Für das jervasaure Calcium, welches weisse, prismatische Krystalle bildet, ermittelte Weppen die Formel $C^{14}H^6O^{12}Ca^2 + 6H^2O$, bezüglich unter Berücksichtigung vorstehender Daten $C^7H^2CaO^6 + 3H^2O$. Die gleiche Zusammensetzung und die gleichen Eigenschaften kommen dem chelidonsauren Calcium: $C^7H^2CaO^6 + 3H^2O$, zu. Auch die Angaben, welche Weppen über die Kalium-, Natrium-, Baryum-, Strontium- und Quecksilberoxydulsalze der Jervasäure macht, stehen nicht im Widerspruch mit denen, welche in der Literatur über die entsprechenden Verbindungen der Chelidonsäure vorliegen. Wenn Weppen trotz der zahlreichen Uebereinstimmungen, welche zwischen den Resultaten seiner exacten Versuche über die Jervasäure und den Eigenschaften der Chelidonsäure obwalten, diese beiden Säuren nicht mit einander in Beziehung brachte, sondern sich nur bemühte, die Verschiedenheit zwischen Jervasäure und Gallussäure[1] darzuthun, so

1) Nach Pelletier und Caventou sollen die Rhizoma Veratri albi Gallussäure enthalten.

ist die Ursache hiervon vielleicht in dem Umstande zu suchen, dass zu jener Zeit (1873) die Chelidonsäure noch allgemein als eine dreibasische Säure betrachtet wurde, während Weppen die Jervasäure, entsprechend der Formel $C^{14}H^{10}O^{12}$, als eine vierbasische Säure erkannte. Nachdem jedoch die neueren Untersuchungen von Lerch und von Lieben und Haitinger dargethan haben, dass die Chelidonsäure als eine Dicarbonsäure anzusprechen ist, so ist hierdurch auch die scheinbare Verschiedenheit in der Basicität der Jervasäure und Chelidonsäure beseitigt. Beide Säuren sind zweibasisch, entsprechend der Formel

$$C^5H^2O^2 \begin{cases} CO . OH \\ CO . OH \end{cases}$$

Ist auch die weisse Nieswurz nicht als ein Material zu betrachten, welches gestattet, die Chelidonsäure in bequemer und billiger Weise darzustellen — 1 kg Nieswurz liefert nach Weppen 0,5 g Jervasäure, wogegen Lieben und Haitinger aus 1 kg frischen Schöllkrautes 0,6 — 1 g chelidonsaures Calcium, bezüglich 0,43 — 0,73 g Chelidonsäure gewannen —, so ist es doch nicht ohne Interesse, dass diese bisher nur in einer Pflanzenart der Familie der Papaveraceen aufgefundene Säure auch in einer monocotylen Wurzel der Familie der Veratreen vorkommt.

Die grosse Mehrzahl der vorstehenden Analysen ist durch Herrn Apotheker Otto Sasse ausgeführt worden, dem ich auch an dieser Stelle für diese Unterstützung besten Dank sage.

---

2. Ueber das Coffeïn.

Dritte Mittheilung: Verhalten des Coffeïnmethylhydroxyds bei erhöhter Temperatur.

Von Ernst Schmidt.

Vor einiger Zeit[1] habe ich den Nachweis geliefert, dass sowohl das Coffeïn, als auch das Theobromin, durch rauchende Salzsäure erst bei Temperaturen zerlegt werden, welche über 200 ° C. liegen. Die hierbei auftretenden Spaltungsproducte sind qualitativ bei beiden Verbindungen die gleichen, nämlich Kohlensäureanhydrid, Ameisensäure, Sarkosin, Methylamin und Ammoniak:

1) Archiv 1883, S. 656.

$$C^8H^{10}N^4O^2 + 6H^2O = 2CO^2 + CH^2O^2 + C^3H^7NO^2 + 2NCH^5 + NH^3$$
$$C^7H^8N^4O^2 + 6H^2O = 2CO^2 + CH^2O^2 + C^3H^7NO^2 + NCH^5 + 2NH^3.$$

Da diese Art des Zerfalls nicht den erwarteten Einblick in die Constitution des Coffeïns und Theobromins gestattete, so habe ich zunächst diese Versuche mit dem Coffeïnmethylhydroxyd: [$C^8H^{10}N^4O^2 . CH^3OH + H^2O$], einem sehr reactionsfähigen Abkömmling des Coffeïns, welcher sich in beliebiger Menge durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Coffeïnmethyljodid: [$C^8H^{10}N^4O^2 . CH^3J + H^2O$] erhalten lässt:

$$C^8H^{10}N^4O^2 + CH^3J = C^8H^{10}N^4O^2 . CH^3J$$
$$2C^8H^{10}N^4O^2 . CH^3J + Ag^2O + H^2O = 2AgJ + 2C^8H^{10}N^4O^2 . CH^3OH,$$

wiederholt. Wie weit sich die bezüglichen Erwartungen realisirt haben, wurde bereits in Liebig's Annalen B. 228, S. 141 — 176 mitgetheilt. Zur Ergänzung jener Publikation soll an dieser Stelle nur das Verhalten des Coffeïnmethylhydroxyds bei der trockenen Destillation eine kurze Erörterung finden.

Das Coffeïnmethylhydroxyd: [$C^8H^{10}N^4O^2 . CH^3OH + H^2O$] bildet farblose, federartig gruppirte Nadeln, welche sich sehr leicht in Wasser, in Alkohol und in Chloroform, dagegen fast gar nicht in Aether und in Petroleumäther lösen. Die Lösungen desselben zeigen neutrale Reaction. Im entwässerten Zustande schmilzt es bei 137 bis 138°, im wasserhaltigen dagegen bei 90—91°.[1]

1) Ueber die Wirkungsweise des Coffeïnmethylhydroxyds auf den thierischen Organismus hatte Herr Prof. Dr. Kobert, zur Zeit Assistent am pharmakologischen Institut in Strassburg, die Güte, mir Folgendes mitzutheilen: „Eine ganze Reihe von Alkaloïdmethylhydroxyden, welche sich in analoger Weise wie das Coffeïnmethylhydroxyd durch Einwirkung von Silberoxyd auf die entsprechenden Alkaloïdmethyljodide darstellen lassen, sind pharmakologisch von ausserordentlich hohem Interesse. Buchheim entdeckte nämlich, dass sich dabei die Wirkung des ursprünglichen Alkaloïds sehr wesentlich ändert; man untersuchte die Methylhydroxyde von Chinidin, Atropin, Morphin, Strychnin u. s. w. und fand, dass sie sämmtlich wie das indianische Pfeilgift Curare wirken und ihre ursprüngliche Giftwirkung so gut wie ganz verloren haben. Buchheim meint daher, dass diese Curarewirkung wohl allen Körpern zukomme, welche als Ammoniumbasen angesehen werden können. Es war somit interessant, auch die Wirkung der Ammoniumbase des Coffeïns, des Coffeïnmethylhydroxyds, zu untersuchen. Die Wirkung des Coffeïns besteht in einer ganz merkwürdigen Muskelstarre, welche sonst nur bei der Starre der Leichen (Todtenstarre) vorkommt. Diese Starre tritt noch ein, wenn man Muskelstückchen in eine ganz enorm verdünnte Coffeïnlösung wirft, und zwar tritt sie fast momentan ein. Da auch der Herzmuskel dieser Starre anheimfällt, so ist das Coffeïn ein bedenkliches Gift, besonders

Das Verhalten des Coffeïnmethylhydroxyds bei höheren Temperaturen, speciell bei der trockenen Destillation, ist auf meine Veranlassung bereits von M. Neide[1] studirt worden, um die Frage zu entscheiden, ob das Coffeïnmethylhydroxyd die von A. W. Hofmann entdeckte Eigenschaft der quaternären Ammoniumbasen theilt, bei der trockenen Destillation in alkylsubstituirte tertiäre Basen unter Abspaltung von Wasser zerlegt zu werden, z. B.:

$$C^8H^{16}NCH^3 . CH^3OH = H^2O + C^8H^{15}(CH^3)^2N$$

Methylconiinmethylhydroxyd Dimethylconiin.

Liesse sich eine entsprechende Umlagerung auch bei dem Coffeïnmethylhydroxyd realisiren, so würde die Bildung einer neuen Base, eines methylsubstituirten Coffeïns zu erwarten gewesen sein

$$C^8H^{10}N^4O^2 . CH^3OH = H^2O + C^8H^9(CH^3)N^4O^2$$

Coffeïnmethylhydroxyd Methylcoffeïn.

Da die von Neide in dieser Richtung angestellten Versuche zu keinem definitiven Abschlusse gediehen sind, sondern es nur als wahrscheinlich dahingestellt sein lassen, dass das Coffeïnmethylhydroxyd bei der trockenen Destillation ein Gemisch aus Coffeïn und Methylcoffeïn liefere, so habe ich dieselben im Verein mit Herrn Emil Schilling von Neuem wieder aufgenommen.

Wie bereits erwähnt, schmilzt das Coffeïnmethylhydroxyd in entwässertem Zustande bei 137—138° C.; steigert man allmälich die Temperatur bis gegen 170° C., so nimmt die geschmolzene Masse eine schwach gelbliche Farbe an, ohne jedoch dabei einen nennenswerthen Gewichtsverlust oder eine tiefer greifende Zersetzung zu erleiden. Die nach dem Erkalten resultirende amorphe, glasartig durchscheinende Masse kann in Folge dessen durch Lösen in Chloroform und Ueberschichten der Lösung mit Aether leicht wieder in

---

wenn man es in's Blut spritzt. Das Coffeïnmethylhydroxyd dagegen ist ein ganz unwirksamer Körper, von dem einem Kaninchen ein Gramm in's Blut gespritzt werden konnte, ohne ihm dadurch den Appetit zu benehmen oder ihm sonstiges Unbehagen zu bereiten. Frösche, die schon nach 0,01 g Coffeïn schwer vergiftet werden, bleiben nach 0,1 bis 0,2 g Coffeïnmethylhydroxyd einen ganzen Tag lang normal und sind nur am folgenden Tag etwas steif. Kleine Krebse leben in concentrirter Coffeïnmethylhydroxydlösung stundenlang, ohne dass sich Athmung, Puls und Wohlbefinden ändert. Die neue Ammoniumbase ist somit im Gegensatz zu allen anderen so gut wie ungiftig.

1) Inaugural-Dissert. Freiburg 1883.

die ursprüngliche, gut krystallisirende Form des Coffeïnmethylhydroxyds übergeführt werden.

Um auch das Verhalten kennen zu lernen, welches das Coffeïnmethylhydroxyd bei Temperaturen, die über 170 ^{0} C. liegen, zeigt, habe ich zunächst einige Gramm der entwässerten Verbindung längere Zeit im Paraffinbade auf 200 — 220 ^{0} C. erhitzt. Unter Entwickelung eines schwachen Geruchs nach Methylamin und Hinterlassung eines ziemlich geringen Rückstandes sublimirte hierbei eine reichliche Menge blassgelber Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol die Eigenschaften des Coffeïns zeigten. Auch die aus diesen nadelförmigen Krystallen und auch aus den Mutterlaugen davon dargestellten Golddoppelsalze erwiesen sich sowohl in dem Aeusseren, als auch in der Zusammensetzung als identisch mit Coffeïngoldchlorid [$C^8H^{10}N^4O^2HCl + AuCl^3 + 2H^2O$]. Die Analysen dieses Doppelsalzes ergaben folgende Daten.

1) 0,3047 g Substanz verloren bei 100 ^{0} C. 0,0194 g an Gewicht; die entwässerte Substanz enthielt 0,1058 g Au.

2) 0,2916 g Substanz verloren bei 100 ^{0} C. 0,0188 g an Gewicht; der entwässerte Rückstand enthielt 0,1008 g Au.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
H^2O	6,31	6,36	6,44
Au	36,85	37,05	36,95

Die letzten Mutterlaugen von den analysirten Golddoppelsalzen enthielten als weiteres Zersetzungsproduct des Coffeïnmethylhydroxyds nur noch eine geringe Menge von Cholestrophan; Methylcoffeïn konnte in denselben nicht aufgefunden werden.

Im Wesentlichen die gleiche Zersetzung wie bei 200 — 220 ^{0} C. erleidet das Coffeïnmethylhydroxyd, wenn es im Wasserstoffstrome der trockenen Destillation unterworfen wird. Der Beginn der Zersetzung, welche hierbei durch vorsichtiges und möglichst gleichmässiges Erhitzen herbeigeführt wurde, machte sich durch das Auftreten weisser Nebel und durch Entwickelung eines penetranten, widerlichen Geruches bemerkbar. Mit Zunahme der Temperatur destillirten sodann ölige Tropfen über, die jedoch, ehe sie in die Vorlage gelangten, bereits im Retortenhalse zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrten. Die Destillation selbst wurde so lange fortgesetzt, bis der weitaus grösste Theil des angewendeten Materials überdestillirt war, und nur noch eine in Wasser unlösliche

vermuthlich aus Zersetzungsproducten secundärer Natur bestehende braunschwarze Masse als Rückstand verblieb.

Zur Kennzeichnung der gebildeten gasförmigen, stark methylaminartig riechenden Zersetzungsproducte wurde der Inhalt der mit Salzsäure beschickten Vorlage mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt, die Mischung im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether-Alkohol aufgenommen. Es blieb hierbei ein Platindoppelsalz zurück, welches bei der direct ausgeführten Platinbestimmung einen Gehalt von 41,98 Proc. Platin ergab, während die Formel des Methylammoniumplatinchlorids 41,6 Proc. Pt verlangt. Nach dem Umkrystallisiren zeigte dasselbe durchaus die charakteristischen Formen des Methylammoniumplatinchlorids und besass einen Gehalt von 41,45 Proc. Pt.

Um das feste, schwach gelb gefärbte, stark nach Methylamin riechende Destillationsproduct des Coffeïnmethylhydroxyds zu reinigen, bezüglich in seine Bestandtheile zu zerlegen, wurde dasselbe in Chloroform gelöst und die Lösung mit Aether im Ueberschuss geschichtet. In dem Maasse, wie die Diffusion beider Flüssigkeiten vorschritt, schieden sich hierhei ansehnliche Mengen von büschelförmig gruppirten Nadeln aus, welche durch Abpressen und Umkrystallisiren leicht in reinem Zustand übergeführt werden konnten. Die Analyse dieser Verbindung lieferte folgende Zahlen:

0,350 lufttrockener Substanz verloren bei 100° C. 0,0246 g an Gewicht = 7,03 Proc.; die Formel $C^8H^{10}N^4O^2 + H^2O$ verlangt 8,48 Proc. H^2O.

Der Schmelzpunkt der bei 100° C. getrockneten Substanz lag bei 230° C.; Coffeïn schmilzt bei 230,5° C.

0,1594 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten 0,2906 g CO^2 und 0,0772 g H^2O.

	Gefunden	Berechnet für $C^8H^{10}N^4O^2$
C	49,71	49,48
H	5,37	5,15

Obschon das Aeussere, der Schmelzpunkt und die procentische Zusammensetzung der analysirten Verbindung kaum einen Zweifel an der Identität derselben mit dem Coffeïn aufkommen liessen, so haben wir, in Rücksicht auf den etwas zu hoch gefundenen Gehalt an Kohlenstoff, es doch nicht für überflüssig gehalten, den Rest des analysirten Productes in ein Golddoppelsalz zu verwandeln. Letzteres resultirte in wohl ausgebildeten gelben Nadeln, welche in ihrem

Aeussern und in ihrer Zusammensetzung vollständig mit dem Coffeïngoldchlorid übereinstimmten. Die Analyse dieses Doppelsalzes lieferte folgende Zahlen:

0,454 g lufttrockener Substanz verloren bei 100° C. 0,0284 g an Gewicht, entsprechend einem Wassergehalte von 6,25 Proc., für Coffeïngoldchlorid: $[C^8H^{10}N^4O^2HAuCl^4 + 2H^2O]$ berechnen sich 6,31 Proc. H^2O.

1) 0,2222 g der bei 100° C. getrockneten Verbindung ergaben bei der Analyse 0,1424 g CO^2 und 0,0460 g H^2O.

2) 0,2036 g der entwässerten Verbindung enthielten 0,0744 g Au.

	Gefunden		Berechnet für
	1.	2.	$C^8H^{10}N^4O^2HAuCl^4$
C	17,47	—	17,98
H	2,30	—	2,06
Au	—	36,54	36,85

Bei einem zweiten Versuche wurde das feste Destillationsproduct des Coffeïnmethylhydroxyds durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen der Lösung mit Goldchlorid direct in ein Golddoppelsalz verwandelt. Letzteres erwies sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser als reines Coffeïngoldchlorid. Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

0,459 g Substanz verloren bei 100° 0,032 g an Gewicht; der Trockenrückstand enthielt 0,157 g Au.

	Gefunden	Berechnet
H^2O	6,97	6,31
Au	36,77	36,85

In Folge der Schwerlöslichkeit des Coffeïngoldchlorids in Wasser enthielt das Filtrat des Goldchloridniederschlages nur noch Spuren von Coffeïn; nach Entfernung des Goldchlorids durch Schwefelwasserstoff resultirten nach dem Verdunsten nur noch geringe Mengen von Cholestrophan und Methylaminhydrochlorat, dagegen kein Methylcoffeïn.

Bei einem Destillationsversuche, welcher mit einer etwas grösseren Menge von entwässertem Coffeïnmethylhydroxyd zur Ausführung gelangte, fand sich neben Methylamin auch Ammoniak — beide wurden als Platindoppelsalze gekennzeichnet — unter den gasförmigen Zersetzungsproducten. Da bei den zahlreichen, durch die verschiedenartigsten Agentien veranlassten Spaltungen und Zersetzungen des Coffeïnmethylhydroxyds, welche ich in Gemeinschaft mit E. Schil-

ling[1] studirte, nie das Auftreten von Ammoniak, sondern nur das von Methylamin zu constatiren war, so dürfte die hier beobachtete Ammoniakbildung nur in einem vollständigen, durch die hohe Temperatur bedingten Zerfall des Coffeïnmethylhydroxyd-Molecüls eine Erklärung finden.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen geht hervor, dass das Coffeïnmethylhydroxyd, abweichend von dem Verhalten quaternärer Ammoniumbasen bei der trockenen Destillation kein Methylcoffeïn liefert, sondern nur unter Bildung von Coffeïn eine Zersetzung erleidet. Obschon es nicht gelungen ist, in den Destillationsproducten des Coffeïnmethylhydroxyds den Nachweis des Methylalkohols zu führen, so dürfte unter Berücksichtigung des Verhaltens des Coffeïnmethyljodids und Coffeïnmethylchlorids beim Erhitzen doch mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen sein, dass die Spaltung dieser Ammoniumbase im Wesentlichen nur im Sinne nachstehender Gleichung verlaufen ist:

$$C^8H^{10}N^4O^2 . CH^3OH = C^8H^{10}N^4O^2 + CH^3 . OH.$$

Die Bildung von Methylamin und Cholestrophan, welche bei der trockenen Destillation des Coffeïnmethylhydroxyds constatirt wurde, dürfte nur auf secundäre, tiefer greifende Processe, vielleicht auch auf eine Zersetzung von intermediär gebildetem Methylcoffeïn zurückzuführen sein.

---

3. Ueber das Vorkommen der Angelicasäure in der Sumbulwurzel.

Von Ernst Schmidt.

Im Jahre 1844 isolirte H. Reinsch[2] aus der Sumbulwurzel neben anderen Stoffen eine Säure, welche er zunächst als Sumbulolsäure bezeichnete, später aber in Gemeinschaft mit H. Ricker[3] als Angelicasäure charakterisirte. Obschon sich diese Forscher nicht darüber aussprechen, ob die Angelicasäure als solche in der Sumbulwurzel vorkommt, oder ob sie nur als Zersetzungsproduct des sogenannten Sumbulbalsams auftritt, bezeichnen doch einige Lehr- und Handbücher (z. B. Gorup-Besanez, Husemann-Hilger, Schmidt)

1) Annalen d. Chem. 228, S. 141—176.
2) Chem. Centralbl. 1844, 203.
3) Ibidem 1848, 264.

die Sumbulwurzel als eine Angelicasäure enthaltende Drogue. Da Reinsch und Ricker angeben, aus 5 Pfd. Sumbulwurzel $2^1/_2$ Drachmen reiner und 2 Drachmen unreiner Angelicasäure erhalten zu haben, so erschien diese Wurzel als ein geeignetes Material, um Angelicasäure in reichlicher Menge auf bequeme und billige Weise darzustellen. In der Absicht, meine früheren Untersuchungen über Angelicasäure wieder aufzunehmen, veranlasste ich daher Herrn stud. pharm. Otto Sasse, sich mit der Darstellung von Angelicasäure aus Sumbulwurzel zu beschäftigen. Bei diesen Versuchen hat sich jedoch herausgestellt, dass die Angelicasäure nicht präexistirend in der Sumbulwurzel enthalten ist, so dass dieselbe nur als Spaltungsproduct einer anderen, vorläufig noch nicht näher charakterisirten Verbindung auftritt.

Behufs Darstellung der Angelicasäure wurde 1 kg zerkleinerter Sumbulwurzel zunächst mit verdünnter Natriumcarbonatlösung wiederholt ausgekocht, die colirten, durch Abdampfen genügend concentrirten Auszüge mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und das saure Liquidum im Dampfstrome der Destillation unterworfen. Das hierbei resultirende, sauer reagirende Destillat wurde hierauf neutralisirt, die Salzlösung zur Trockne verdampft, der Verdampfungsrückstand mit concentrirter Schwefelsäure übersättigt und das ausgeschiedene ölige Liquidum mit Aether ausgeschüttelt. Die auf diese Weise erzielte ätherische Lösung wurde, nach dem Entwässern durch Chlorcalcium, schliesslich der fractionirten Destillation unterworfen. Obschon hierbei der Siedepunkt gegen Ende der Destillation auf 190° C. stieg, so war es doch nicht möglich, aus dem Destillate Angelicasäure zu isoliren; dasselbe bestand im Wesentlichen aus Essigsäure, vielleicht gemengt mit anderen, kohlenstoffreicheren Fettsäuren.

Dieses negative Resultat, welches trotz aller Sorgfalt nur erzielt wurde, dürfte beweisen, dass die Angelicasäure als solche entweder gar nicht, oder doch nur in ganz verschwindender Menge in der Sumbulwurzel enthalten ist. Diese Annahme fand eine vollkommene Bestätigung durch die weiteren in dieser Richtung angestellten Versuche. Zu diesem Zweck zog ich 1 kg der nämlichen Sumbulwurzel, welche Herr Sasse zu seinen Arbeiten verwendet hatte, zweimal mit siedendem Petroleumäther aus, destillirte sodann von den erzielten Auszügen das Lösungsmittel wieder ab und erhielt auf diese Weise eine blassgelbe, balsamartige Masse, welche neben anderen Bestand-

theilen der Sumbulwurzel auch diejenige Substanz enthielt, als deren Spaltungsproduct die Angelicasäure anzusprechen ist. Als nämlich dieser Balsam, entsprechend den Angaben von Reinsch (l. c.) eine Stunde lang mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, sodann der Alkohol verjagt und der Rückstand schliesslich mit Wasser ausgezogen wurde, schied sich eine braune, allmälich krystallinisch erstarrende Masse ab, während beträchtliche Mengen von angelicasaurem Alkali in Lösung gingen. Um die Angelicasäure selbst aus dieser Flüssigkeit zu isoliren, habe ich dieselbe nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft, den Verdampfungsrückstand sodann mit concentrirter Schwefelsäure übersättigt und die Masse schliesslich mit Aether extrahirt. Als letztere Lösung nach dem Entwässern der fractionirten Destillation unterworfen wurde, resultirten etwa 4 g eines zwischen 180 und 190° C. siedenden Liquidums und etwa die gleiche Menge einer zwischen 190 und 200° C. siedenden Flüssigkeit. Aus beiden Destillaten schieden sich bei der Aufbewahrung in einer Kältemischung beträchtliche Mengen farbloser Krystalle aus, die sich bei näherer Prüfung nicht als identisch erwiesen. Während die aus dem zwischen 180—190° siedenden Antheile abgeschiedenen Krystalle bei 45° C. schmolzen und in ihren Eigenschaften mit der Angelicasäure übereinstimmten, konnten die aus dem höher siedenden Antheile isolirten Krystalle sowohl durch ihre Form, als auch durch ihren Schmelzpunkt (64° C.) mit der Isomeren der Angelicasäure, der Methylcrotonsäure, identificirt werden.

Die Silbersalze beider Säuren lieferten bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0,310 g angelicasaures Silber ergaben 0,162 g Ag.

2) 0,288 g methylcrotonsaures Silber ergaben 0,150 g Ag.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C^5H^7AgO^2$	1.	2.
Ag	52,17	52,25	52,09.

Da beide Säuren, die Angelicasäure und die Methylcrotonsäure, in etwa gleichen Mengen gewonnen wurden, so hat es den Anschein, als ob diese beiden Isomeren gleichzeitig bei der Einwirkung der alkoholischen Kalilösung auf die Bestandtheile der Sumbulwurzel gebildet werden. Allerdings darf hierbei die Thatsache nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Angelicasäure bei längerem Sieden (185° C.) allmälich in Methylcrotonsäure übergeführt wird. Eine derartige Umwandlung kann bei den beschriebenen Versuchen jedoch

nur in sehr beschränktem Umfange stattgefunden haben, so dass ein gleichzeitiges Auftreten beider Säuren wohl mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist. Es erinnert das Verhalten des Sumbulbalsams an das des Laserpitins, welches nach den Versuchen von R. Külz [1] bei der Behandlung mit Kalihydrat, je nach den obwaltenden Bedingungen, neben Laserol bald Angelicasäure, bald die damit isomere Methylcrotonsäure liefert.

---

4. Ueber Chelidoninsäure,

eine Säure aus dem Kraute von *Chelidonium majus*.

Von Ernst Schmidt.

Vor etwa 25 Jahren isolirte C. Zwenger [2] aus dem blühenden Kraute von *Chelidonium majus* eine gut charakterisirte Säure, welche er mit dem Namen „Chelidoninsäure“ belegte, um durch diese Bezeichnung die Beziehungen anzudeuten, in denen der neue Körper durch seine Zusammensetzung und durch die Basicität zur Chelidonsäure stand:

$C^{14}H^{5}O^{13}$	$C^{14}H^{11}O^{13}$
Chelidonsäure	Chelidoninsäure. [3]

Die Existenz der Chelidoninsäure ist später von verschiedenen Seiten angezweifelt, ja sogar die Identität derselben mit Bernsteinsäure vermuthet worden. So erhielt W. Engelhardt, [4] als er nach den Angaben Zwenger's arbeitete, nur einen sauren Syrup, aus welchem Aether Aepfelsäure aufnahm; Walz [5] vermochte unter den gleichen Bedingungen nur Bernsteinsäure zu isoliren, während Kraut [6] saure, leicht sublimirbare Krystalle abschied, deren Schmelzpunkt höher lag als der der Bernsteinsäure, welche aber in dem Verhalten gegen Salpetersäure, gegen Bleizucker und gegen Aether mit der Bernsteinsäure übereinstimmten. In Erwägung der Widersprüche, welche in den Angaben genannter Forscher obwalten und in Rücksicht auf das erhöhte Interesse, welches die Chelidonsäure und ihre Abkömm-

1) Archiv d. Pharm. 1883.
2) Annal. d. Chem. 114, 350.
3) Alte Atomgewichte.
4) Gmelin-Kraut, organ. Chemie.
5) Ibidem.
6) Ibidem.

linge durch die schönen Untersuchungen von Lerch[1] und von Lieben und Haitinger[2] gegenwärtig beansprucht, schien es mir gelegentlich einer Neubearbeitung der Chelidoniumbasen nicht überflüssig zu sein, auch die Untersuchung der Chelidoninsäure wieder aufzunehmen, um hierdurch die Beziehungen klar zu legen, in denen diese Verbindung zur Chelidonsäure, bezüglich zur Bernsteinsäure steht. Als Material für diese Untersuchungen dienten die Originalpräparate Zwenger's, die in der Sammlung des hiesigen pharmaceutisch-chemischen Instituts vorhanden waren.

Zur Darstellung der Chelidoninsäure fällte Zwenger zunächst die Chelidonsäure aus der mit Essigsäure angesäuerten Abkochung des Schöllkrautes durch neutrales Bleiacetat aus und präcipitirte alsdann aus dem Filtrate die Chelidoninsäure durch basisches Bleiacetat. Ein Ueberschuss von Bleiessig soll bei letzterer Fällung vermieden werden, da anderenfalls das abgeschiedene chelidoninsaure Blei leicht wieder gelöst wird. Der schmutziggelbe, letztere Verbindung enthaltende Niederschlag wurde hierauf durch Schwefelwasserstoff in der Wärme zerlegt, das Filtrat vom Schwefelblei bis zum Syrup eingedampft und letzterer mit siedendem Aether extrahirt. Die Krystalle, welche nach dem Abdestilliren des Aethers resultirten, wurden schliesslich durch Sublimation und nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser oder Aether gereinigt.

Bezüglich der Eigenschaften der Chelidoninsäure macht Zwenger folgende Angaben: Dieselbe löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether; aus der wässerigen Lösung krystallisirt sie in farblosen, harten, wasserfreien, wohlausgebildeten, klinorhombischen Tafeln. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, zerlegt kohlensaure Salze mit Leichtigkeit und löst selbst metallisches Eisen rasch unter Wasserstoffentwickelung auf. Bei sehr schwachem Erwärmen zeigt sie einen angenehmen, aromatischen Geruch; sie schmilzt bei ungefähr 195° C. und sublimirt, zum Theil schon vor dem Schmelzen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Der Dampf dieser Säure wirkt im hohen Grade reizend auf die Respirationsorgane ein und ruft in Folge dessen anhaltendes Husten hervor. Neutrale Bleisalze rufen keine Fällung hervor, Bleiessig verursacht dagegen einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der in freien Säuren und in überschüssigem

---

1) Monatsh. f. Chem. 1884, 367.
2) Monatsh. f. Chem. 1884, 339.



Bleiessig löslich ist. Silbernitrat scheidet ein weisses, schwer lösliches, krystallinisches Salz aus. Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Chelidoninsäure in Oxalsäure.

Die vorstehenden Angaben Zwenger's über die Eigenschaften der Chelidoninsäure stehen bis auf den Schmelzpunkt und das Verhalten gegen Salpetersäure im Wesentlichen im Einklang mit denen der gewöhnlichen Bernsteinsäure (Aethylenbernsteinsäure). Diese Verschiedenheiten, welche in den Eigenschaften der Chelidoninsäure und der Bernsteinsäure obzuwalten scheinen, sind jedoch in Wirklichkeit nicht vorhanden: Der Schmelzpunkt der Chelidoninsäure wurde in Uebereinstimmung mit der Bernsteinsäure bei 184 ° C. ermittelt; concentrirte Salpetersäure verwandelt die Chelidoninsäure ebensowenig in Oxalsäure, wie dies bei der Bernsteinsäure der Fall ist. — Auch in der Zusammensetzung, in der Krystallform, in den Löslichkeitsverhältnissen, sowie in dem Verhalten gegen Eisenchlorid und gegen andere Agentien habe ich einen Unterschied zwischen Chelidoninsäure und Aethylenbernsteinsäure nicht beobachten können, so dass wohl an einer Identität beider Säuren nicht zu zweifeln ist.

Die Analyse der Chelidoninsäure lieferte folgende Zahlen:

0,1709 g Substanz (bei 100 ° getrocknet) ergaben 0,2527 g CO^2 und 0,0805 g H^2O.

	Gefunden	Berechnet für $C^4H^6O^4$
C	40,33	40,67
H	5,23	5,08

W. Uloth, welcher seiner Zeit die Analysen der Zwenger'schen Chelidoninsäure ausführte, fand im Mittel zweier Bestimmungen C : 41,93; H: 5,49.

Die Analyse des chelidoninsauren Silbers, welches sich in seinem Aeusseren und in seinem Verhalten durchaus nicht von dem bernsteinsauren Silber unterschied, ergab folgende Daten:

1) 0,368 g Substanz lieferten 0,3165 g AgCl.

2) 0,3006 g Substanz lieferten 0,1945 g Ag.

	Gefunden 1.	Gefunden 2.	Berechnet für $C^4H^4Ag^2O^4$
Ag	64,76	64,71	65,06

Bei der Bestimmung der Löslichkeit in Wasser wurden folgende Daten ermittelt:

8,2322 g gesättigter wässeriger Bernsteinsäurelösung enthielten bei 10 ° C. 0,3132 g Bernsteinsäure.

7,9712 g gesättigter wässeriger Chelidoninsäurelösung enthielten 0,309 g Chelidoninsäure.

100 Theile Lösung enthielten bei 10 ° C. somit

Bernsteinsäure	Chelidoninsäure
3,804	3,876.

---

5. Ueber das Vorkommen von Vanillin in der *Asa foetida*,

mitgetheilt von Ernst Schmidt.

Gelegentlich der Darstellung von Ferulasäure aus *Asa foetida*, welche ich während des Wintersemesters 1884/85 durch Herrn stud. pharm. Julius Weiss im hiesigen Laboratorium ausführen liess, machte ich die Beobachtung, dass die letzten Mutterlaugen dieser Säure einen starken Geruch nach Vanillin zeigten. Da hiernach die Vermuthung nahe lag, dass das Vanillin in dem Asa foetida-Harze als solches vorhanden sei, so habe ich in dem Sommersemester 1885 diese Versuche wiederholen lassen. Hierbei ist es in der That den Herrn Apothekern Paul Lemcke und Carl Denner gelungen, das Vanillin aus diesem unangenehm riechenden Gummiharze zu isoliren.

Zur Darstellung des Vanillins wurde das gepulverte Asa foetida-Harz wiederholt mit Aether extrahirt, die filtrirten Auszüge mit concentrirter Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt, die hierdurch erzielte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und hierauf, nach dem Verjagen der schwefligen Säure, von Neuem mit Aether extrahirt. Zur Reinigung des nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibenden Rohvanillins wurde letzteres nochmals mit Natriumbisulfitlösung aufgenommen, dasselbe alsdann aus der auf diese Weise erzielten, zuvor filtrirten Lösung durch Schwefelsäure wieder abgeschieden und endlich aus diesem sauren Liquidum von Neuem mit Aether extrahirt. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Vanillin wurde schliesslich in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Das Vanillin resultirte auf diese Weise in wohlausgebildeten, leicht sublimirbaren Krystallen, welche bei 81 — 82 ° C. schmolzen

und auch in den sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit den Vanillinen anderen Ursprungs vollständig übereinstimmten.

Die Ausbeute an Vanillin aus Asa foetida-Harz ist nur eine sehr geringe.

---

6. Notiz über Aepfelsäuren verschiedenen Ursprungs.

Von Ernst Schmidt.

Vor zwei Jahren wurde ich durch Herrn Prof. G. Kraus in Halle a. S. veranlasst, mich mit der Untersuchung von Calciumsalzen zu beschäftigen, welche in dem Laboratorium des dortigen botanischen Instituts aus den reinen Säften von

I. *Bryophyllum*, Nacht-(Dunkel-)pflanze,
II. *Bryophyllum*, Lichtpflanze,
III. *Sempervivum*

durch Zusatz des 4—5fachen Volums Alkohol von 96 Proc. abgeschieden worden waren. Diese Calciumsalze bildeten in lufttrockenem Zustande weiss-gelbe, mehr oder minder krystallinische Pulver. In ihrem Aeussern liess sich keine wesentliche Verschiedenheit erkennen, dagegen traten in der Zusammensetzung beträchtliche Differenzen hervor.

Bei 100° betrug der Gewichtsverlust bei dem

Kalksalz	I.	14,5	Proc.
-	II.	21,2	-
-	III.	18,2	-

Der Calciumgehalt betrug in den bei 100° getrockneten Salzen in

Kalksalz	I.	15,7	Proc.	Ca
-	II.	18,8	-	Ca
-	III.	19,5	-	Ca.

Da es sich zunächst im Wesentlichen nur darum handelte, diese Calciumsalze mit Calciummalat, dessen Vorkommen in dem Safte obiger Pflanzen zum Theil bereits bekannt, zum Theil sehr wahrscheinlich war, zu identificiren, so versuchte ich in erster Linie dieselben durch Auflösen in erwärmter verdünnter Salpetersäure in das gut krystallisirende saure Calciummalat überzuführen. Obschon hierbei unter gleichen Bedingungen und unter gleichen Concentrationsverhältnissen gearbeitet wurde, zeigten sich doch in dem Verhalten der drei Lösungen wesentliche Unterschiede. Während die Lösung

des Calciumsalzes I. schon nach kurzer Zeit eine reichliche Krystallisation von saurem Calciummalat abschied und beim freiwilligen Verdunstenlassen der Mutterlauge noch beträchtliche Mengen der gleichen Verbindung lieferte, war in den Lösungen der Calciumsalze II. und III. weder direct, noch beim freiwilligen Verdunsten eine Spur von Krystallisation zu bemerken. Beide Lösungen trockneten allmälich zu einer zerreiblichen, in Wasser leicht löslichen, firnissartigen Masse ein.

Die aus Lösung I. gewonnenen Krystalle konnten durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht in vollständiger Reinheit gewonnen werden. Die Analyse der erzielten durchsichtigen, glänzenden, anscheinend rhombischen Krystalle ergab folgende Zahlen:

1) 0,6478 g der lufttrockenen Krystalle lieferten 0,0886 g CaO.
2) 0,5414 g - - - - 0,0750 g CaO.

	I.	II.
Ca	9,76 Proc.	9,89 Proc.

Diese Daten würden mit der Formel $(C^4H^5O^5)^2Ca + 6H^2O$, welche 9,66 Proc. Ca verlangt, im Einklang stehen, während die Formel $(C^4H^5O^5)^2Ca + 8H^2O$ 8,88 Proc. Ca verlangt.

Da die Mehrzahl der Lehr- und Handbücher, wohl auf Grund der Untersuchungen von Braconnot, dem sauren Calciummalat die Formel $(C^4H^5O^5)^2Ca + 8H^2O$ zuertheilen,[1] schien es geboten, auch das saure Calciummalat anderer Abstammung von Neuem zu untersuchen. Es diente hierzu ein aus Vogelbeerensaft dargestelltes Präparat, welches in seinem Aeusseren und in seinem sonstigen Verhalten genau mit dem aus Bryophyllumsaft dargestellten übereinstimmte. Das Resultat der Analyse war das gleiche, wie das im Vorstehenden verzeichnete.

1) 0,5911 g lufttrockener Krystalle lieferten 0,0816 g CaO.
2) 0,5929 g - - - 0,0816 g CaO.
3) 0,590 g - - - 0,0810 g CaO.

	I.	II.	III.
Ca	9,86 Proc.	9,83 Proc.	9,81 Proc.

Eine directe Bestimmung des Krystallwassers ist in dem sauren Calciummalat nur schwierig ausführbar, da dasselbe bei erhöhter Temperatur allmälich zu einer zähen, gummiartigen Masse zusammen-

1) Beilstein giebt dem Calciummalat in seinem Handbuch die Formel $(C^4H^5O^5)^2Ca + 6H^2O$.

sintert, die in Folge dieser Beschaffenheit weder bei 100°, noch bei 180° C. das Krystall- und Constitutionswasser vollständig verliert.

0,9506 g lufttrockener Substanz verloren bei längerem Trocknen bei 180° C., einer Temperatur, bei der das äpfelsaure Calcium in fumarsaures Calcium übergeht, nur 0,3106 g = 32,6 Proc. an Gewicht; ein Salz der Formel $(C^4H^5O^5)^2Ca + 6H^2O$ müsste unter diesen Bedingungen 34,78 Proc., ein Salz der Formel $(C^4H^5O^5)^2Ca + 8H^2O$ 40,0 Proc. Wasser abgeben.

Aus den vorstehenden Calciumbestimmungen, welche im Einklang stehen mit der Analyse Hagen's, ergiebt sich, dass dem sauren Calciummalat die bereits von diesem Forscher in Vorschlag gebrachte Formel $(C^4H^5O^5)^2Ca + 6H^2O$ zukommt und nicht die Formel von Braconnot $(C^4H^5O^5)^2Ca + 8H^2O$, welche die meisten Lehr- und Handbücher acceptirten.

Wie bereits erwähnt, gelang es nur, das Calciumsalz des Pflanzensaftes I. zur Krystallisation zu bringen, wogegen die Calciumsalze II. und III. unter den gleichen Bedingungen nur firnissartige Massen lieferten. Um auch letztere Verbindungen in eine analysirbare Form überzuführen, habe ich dieselben zunächst in Bleisalze verwandelt, letztere alsdann durch Schwefelwasserstoff zerlegt und endlich die so erhaltenen freien Säuren in saure Ammoniumsalze übergeführt. Der Erfolg dieser Umwandlung war jedoch ein negativer. Auch die Lösung dieser Ammoniumsalze trocknete, abweichend von dem Verhalten des gut krystallisirenden sauren Ammoniummalats, beim freiwilligen Verdunsten im Vacuum zu einer zähen, durchsichtigen Masse ein, in der keine Spur einer krystallinischen Abscheidung zu bemerken war. Diese Ammoniumsalze wurden daher von Neuem in Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak genau neutralisirt und dieselben schliesslich mit Silbernitrat partiell gefällt. Die ersten Antheile des erzielten Niederschlages wurden gesondert, da dieselben eine geringe Menge Chlorsilber enthielten; die Hauptmenge des Niederschlags dagegen wurde gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur unter Abschluss des Lichtes getrocknet.

Die Analyse des aus Bryophyllum (Lichtpflanze) gewonnenen Salzes ergab folgende Daten:

0,5604 g lichttrockener Substanz verloren bei 100° C. 0,1144 g = 20,4 Proc. an Gewicht.

0,446 g der bei 100° getrockneten Substanz enthielten 0,276 g = 61,88 Proc. Silber.

Bei näherer Prüfung des analysirten Silbersalzes stellte es sich jedoch heraus, dass dasselbe noch eine geringe Menge Calciumsalz enthielt, welche durch Auswaschen nicht zu entfernen war. Der Rest des Salzes wurde daher in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und der ausgeschiedene Niederschlag abermals anhaltend ausgewaschen. Nach dieser Behandlung erwies sich derselbe als kalkfrei. Im lufttrockenen Zustande bildete er ein weisses, zum Theil krystallinisches, in Wasser nahezu unlösliches Pulver. Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

1,1474 g lufttrockener Substanz verloren bei 100° C. 0,234 g Wasser = 20,3 Proc. Ueber 100° C. erleidet das Salz unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid eine Zersetzung.

1) 0,3518 g der bei 100° getrockneten Verbindung ergaben 0,1911 g CO^2, 0,0364 g H^2O und 0,2185 g Ag.

2) 0,3298 g der bei 100° getrockneten Verbindung ergaben 0,1776 g CO^2, 0,0340 g H^2O und 0,204 g Ag.

In Procenten:

	I.	II.
C	14,81	14,69
H	1,14	1,15
Ag	62,10	61,85

Das äpfelsaure Silber: $C^4H^4Ag^2O^5$, würde im wasserfreien Zustande erfordern:

C	13,79
H	1,14
Ag	62,07.

Die Formel $C^4H^4Ag^2O^5 + 5H^2O$ würde verlangen 20,55 Proc. H^2O.

Besonders auffallend ist der hohe Wassergehalt, welchen das analysirte Silbersalz, abweichend von den Silbersalzen der bisher bekannten Aepfelsäuren besitzt. Das Silbersalz der gewöhnlichen Aepfelsäure scheidet sich unter obigen Bedingungen, wie durch einen besonderen Versuch constatirt wurde, als ein wasserfreier, weisser, körnig-krystallinischer Niederschlag aus. Auch das Silbersalz der Isoäpfelsäure ist nach den Angaben von M. Schmöger[1] wasserfrei. An letztere Säure würde das fragliche Silbersalz nur insofern erinnern, als es über 100° unter Abspaltung von Kohlensäureanhydrid eine Zersetzung erleidet. Es muss jedoch dahingestellt bleiben, ob hier-

1) Journ. f. pract. Chem. (II) B. 24.

bei auch gleichzeitig, entsprechend der Isoäpfelsäure, eine Bildung von Milchsäure stattfindet.

Die aus obigem Silbersalze durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff dargestellte freie Säure resultirte beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure als ein farbloser, nicht unangenehm sauer schmeckender Syrup, der nach langem Stehen nur geringe Mengen undeutlich ausgebildeter Krystalle ausschied. Die wässerige Lösung der freien Säure drehte den polarisirten Lichtstrahl nach links. Durch Erhitzen von 170—180° C. wurde die Säure unter Braunfärbung zersetzt. Fumarsäure konnte unter den Zersetzungsproducten nicht nachgewiesen werden.

Wenn die untersuchte Säure wirklich als eine Aepfelsäure anzusprechen ist, wie man wohl veranlasst sein sollte aus der Zusammensetzung des Calciumsalzes der correspondirenden Dunkelpflanze und aus der Zusammensetzung des bezüglichen Silbersalzes zu vermuthen, so stimmt dieselbe mit keiner der bisher bekannten Aepfelsäuren, der

$$\begin{matrix} CH^2(OH) - CO\,.\,OH \\ | \\ CH^2 - CO\,.\,OH \end{matrix} \qquad\qquad CH^3 - C(OH){<}\begin{matrix} CO\,.\,OH \\ CO\,.\,OH \end{matrix}$$

Gewöhnl. Aepfelsäure, Oxybernsteinsäure und α-Isoäpfelsäure, α-Oxyisobernsteinsäure

überein. Die dritte Isomere der Aepfelsäure, die

$$CH^2(OH) - CH{<}\begin{matrix} CO\,.\,OH \\ CO\,.\,OH \end{matrix}$$

β-Isoäpfelsäure,
β-Oxyisobernsteinsäure

ist bisher nicht bekannt. In jedem Falle muss es überraschen, wie verschiedenartig sich das aus dem Bryophyllumsafte abgeschiedene Calciumsalz verhält, je nachdem zu seiner Darstellung Dunkel-, bezüglich Lichtpflanzen Verwendung fanden.

Das aus *Sempervivum* dargestellte Silbersalz ist nicht näher untersucht worden, da die Menge desselben zu gering war, um sie genügend zu reinigen. Das betreffende Calcium- und Ammoniumsalz zeigte, wie bereits erwähnt, das gleiche Verhalten wie die entsprechenden Salze aus dem Safte von *Bryophyllum* (Lichtpflanze).

Ich theile diese unvollständigen Beobachtungen, bei denen ich durch Herrn Dr. E. Schilling unterstützt worden bin, bereits jetzt mit, da es mir vorläufig an Material fehlt, um diesen für die Phytochemie nicht unwichtigen Gegenstand weiter zu verfolgen.

7. Ueber das Zinksalz der Methyläthylessigsäure.

Von Ernst Schmidt.

Vor einiger Zeit machte A. Renard [1] die Mittheilung, dass es ihm gelungen sei, aus den Producten der trockenen Destillation des Colophoniums neben anderen Körpern auch eine Säure der Formel $C^5H^{10}O^2$ zu eliminiren, welche nach Ansicht dieses Forschers grosse Analogie mit der gewöhnlichen Valeriansäure zeigte. Bei einem Vergleich der Eigenschaften, welche nach den Angaben Renard's dieser Säure und ihren Salzen zukommen, macht sich jedoch eine grössere Uebereinstimmung mit denen der Methyläthylessigsäure, als mit denen der gewöhnlichen Valeriansäure, der Isopropylessigsäure, bemerkbar:

Säure Renard's aus dem Destillate des Colophoniums	Methyläthylessigsäure $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}>CH-CO.OH$	Isopropylessigsäure $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH-CH^2-CO.OH$
Siedepunkt: 173—175°	Siedepunkt: 173—175°	Siedepunkt: 175°
Spec. Gew. bei 16° C. 0,941	Spec. Gew. bei 16° C. 0,940	Spec. Gew. bei 17,4° C. 0,93087
$(C^5H^9O^2)^2Ba + H^2O$	$(C^5H^9O^2)^2Ba + ?H^2O$ schwer krystallisirend	$(C^5H^9O^2)^2Ba$ Prismen oder Blättchen
$(C^5H^9O^2)^2Ca + 5H^2O$	$(C^5H^9O^2)^2Ca + 5H^2O$ lange Nadeln	$(C^5H^9O^2)^2Ca + 3H^2O$ lange Nadeln
$(C^5H^9O^2)^2Zn + 3H^2O$	$(C^5H^9O^2)^2Zn + ?H^2O$ seidenglänzende Nadeln	$(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O$ glänzende Blättchen.

Für die Identität der Renard'schen Säure mit der Methyläthylessigsäure schien besonders die Zusammensetzung des leicht und gut krystallisirenden Calciumsalzes zu sprechen. Um für diese Annahme einen weiteren Anhaltspunkt zu gewinnen, habe ich das Zinksalz der Methyläthylessigsäure, einer Säure, mit welcher ich mich bei früheren Untersuchungen wiederholt beschäftigte,[2] abermals dargestellt und untersucht. Bezüglich der Eigenschaften letzterer Verbindung machte ich damals (l. c.) folgende Angaben:

Frisch gefälltes Zinkhydroxyd löst sich in der mit Wasser verdünnten Säure mit grosser Leichtigkeit auf. Verdunstet man diese

1) Compt. rend. 94, 1652.

2) Liebig's Annalen 208, 249—268.

Salzlösung im Vacuum, so scheidet sich ein Salz in äusserst feinen, weissen, seideglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln aus. In kaltem Wasser ist dieses Zinksalz leichter löslich als in heissem. Erwärmt man daher die kalt gesättigte wässerige Lösung, so scheiden sich reichliche Mengen eines weissen, flockigen Niederschlages aus, die beim Erkalten wieder verschwinden. Die frisch bereiteten wasserhaltigen Salze lösen sich in Wasser leicht wieder auf, nicht dagegen das getrocknete Salz, welches von Wasser nur schwer benetzt wird. Ich kann diese Angaben auch jetzt, wo ich das fragliche Zinksalz in grösserer Menge dargestellt habe, nur bestätigen. Zahlreiche Wasserbestimmungen, welche ich damals von dem Zinksalze der aus Methylcrotonsäure und aus Angelicasäure gewonnenen Methyläthylessigsäure ausführte, führten nicht zu dem Grade von Uebereinstimmung, dass ich eine sichere Angabe über den Wassergehalt hätte machen können. Die im Nachstehenden beschriebenen Versuche füllen auch diese Lücke aus, da sie zeigen, dass das Zinksalz der Methyläthylessigsäure wasserfrei krystallisirt. Während ich früher dieses Salz nur in äusserst feinen, von der Mutterlauge nur schwierig zu befreienden Nadeln erhielt, resultirte es jetzt in mehr als centimeterlangen, durchscheinenden, spiessigen Krystallnadeln. Ueber Schwefelsäure, sowie kurze Zeit bei 100° getrocknet, verloren dieselben nicht an Gewicht. Bei längerem Trocknen bei 100°, ebenso bei längerer Aufbewahrung giebt das Salz, unter Bildung basischer Verbindungen, Methyläthylessigsäure ab. Aehnliche Verbindungen scheiden sich auch bisweilen aus den letzten Mutterlaugen des methyläthylessigsauren Zinks ab.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Zahlen:

1) 0,2285 g Substanz enthielten 0,0695 g ZnO.
2) 0,2789 g - - 0,0853 g ZnO.
3) 0,2225 g - - 0,0668 g ZnO.

	Gefunden			Berechnet für
	1.	2.	3.	$(C^5H^9O^2)^2Zn$
ZnO	30,41	30,55	30,03	30,34

0,2425 g der analysirten Verbindung verloren bei längerer Aufbewahrung an der Luft 0,027 g = 11,13 Proc. an Gewicht;

0,214 g des Rückstandes (basisch-methyläthylessigsauren Zinks) enthielten 0,074 g ZnO = 34,81 Proc.

Da die fragliche Säure aus den Destillationsproducten des Colophoniums mir nicht zur Verfügung steht, so muss ich es dahingestellt

sein lassen, ob dieselbe thatsächlich mit der Methyläthylessigsäure, mit der sie nach den vorliegenden Angaben von den vier isomeren Valeriansäuren am meisten übereinstimmt, identisch ist.

---

8. Ueber maassanalytische Bestimmung des Eisens im *Ferrum oxydatum saccharatum solubile* und im *Ferrum carbonicum saccharatum*.

Von Apotheker Dr. Wilhelm Stromeyer jun.

Bei Gelegenheit der Untersuchung der Saccharate des Calciums, Baryums, Bleis und Eisens, welche ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Ernst Schmidt im Laboratorium des pharmaceutisch-chemischen Instituts zu Marburg ausführte[1], habe ich mich bemüht, eine Methode zu finden, welche gestattet, den Eisengehalt im Eisensaccharat und im zuckerhaltigen Eisencarbonat in rascherer und sicherer Weise zu bestimmen, als dies nach den Angaben der *Pharm. germ. Ed. II.* möglich ist. Letztere lässt den Eisengehalt des Eisensaccharats in folgender Weise bestimmen: 2 g des zu untersuchenden Präparats werden bei Luftzutritt bis zur Zerstörung des Zuckers geglüht, der Rückstand werde zerrieben, wiederholt mit heisser Salzsäure ausgezogen und das Filtrat nach Zusatz einiger Krystalle von Kaliumchlorat bis zur völligen Oxydation des Eisens und Beseitigung des Chlors erhitzt. Nach dem Erkalten und Zusatz von 1 g Jodkalium werde die Flüssigkeit in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glase eine Stunde in gelinder Wärme bei Seite gestellt. Es müssen dann nach Zusatz von etwas Jodzink-Stärkekleister 10 — 10, 7 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods verbraucht werden.

Unter Berücksichtigung nachstehender Gleichungen

$$\underset{(325\,=\,112\ \mathrm{Fe})}{Fe^2Cl^6} + 2\,KJ = 2\,FeCl^2 + \underset{(254)}{2\,J} + 2\,KCl$$

$$\underset{(254)}{2\,J} + \underset{(496)}{2(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)} = 2\,NaJ + Na^2S^4O^6 + 10\,H^2O$$

entspricht 1 ccm der $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung [24,8 g ($Na^2S^2O^3 + 5H^2O$) zu 1000 ccm] 0,0056 g Eisen : Fe. Die *Pharm.*

---

1) Die bei diesen Untersuchungen gewonnenen Resultate sollen demnächst in diesem Archiv mitgetheilt werden. E. S.

germ. Ed. II. verlangt nach obigen Angaben somit ein Präparat von einem Eisengehalte von 2,8 — 2,996 Proc.

Bei Anwendung obigen Verfahrens war im Laboratorium des hiesigen pharmaceutisch-chemischen Instituts häufig die Beobachtung gemacht worden, dass die Resultate, welche von verschiedenen Untersuchern bei ein und demselben Präparate erzielt wurden, weder unter einander, noch mit denen übereinstimmten, die die gewichtsanalytische Bestimmung ergab. Diese eigenthümliche Erscheinung fand zunächst in dem Umstande eine Erklärung, dass es nicht ganz leicht ist, das Glühen, bezüglich das Erhitzen des Eisensaccharats in dem Momente zu unterbrechen, in welchem der Zucker durch Verkohlung vollständig zerstört, das Eisen aber noch nicht theilweise in die in Säuren schwer lösliche Form des Eisenoxyds übergegangen ist. Es wurde daher häufig constatirt, dass die zerriebene, wiederholt durch Salzsäure ausgekochte Kohle trotz vorsichtigen Erhitzens des Eisensaccharats in einer offenen Schale, noch Eisenoxyd zurückhielt. Zeitweilig wurde auch dadurch eine Fehlerquelle herbeigeführt, dass das vollständige Austreiben des aus dem Kaliumchlorat entwickelten Chlors ziemlich lange Zeit in Anspruch nahm. Diese Fehlerquellen der Methode der *Pharm. germ. Ed. II.* werden durch das nachstehende, rasch und sicher arbeitende Verfahren beseitigt, welches auf der quantitativen Abscheidbarkeit des Eisensaccharates aus seinen Lösungen durch Salzlösungen basirt.

Behufs Bestimmung des Eisengehalts werde 1 g *Ferrum oxydatum saccharatum solubile* unter Erwärmen in 50 ccm Wasser gelöst, der Lösung 2 g trockenes Kochsalz zugefügt und die Mischung 5 — 6 Minuten lang gekocht. Der ausgeschiedene braunrothe Eisenniederschlag werde sodann auf einem Filter gesammelt und nach dem Abtropfen direct, ohne ihn vom Filter herunterzunehmen, in erwärmter Salzsäure gelöst.

Die abfliessende Eisenchloridlösung werde hierauf in einer mit Glasstopfen zu verschliessenden Flasche gesammelt, das Filter sorgfältig ausgewaschen und die erkaltete Flüssigkeit mit 1 g Jodkalium versetzt. Nach einstündigem Stehen werde schliesslich die Menge des ausgeschiedenen Jods mittelst $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung maassanalytisch bestimmt.

Das Filtrat des durch Kochsalz abgeschiedenen Eisenniederschlages erwies sich bei der Prüfung mit Schwefelammonium stets frei von Eisen.

Die nachstehenden Resultate, welche bei der Analyse von Eisensaccharaten verschiedenen Ursprungs und verschiedenen Eisengehalts erzielt wurden, illustriren zur Genüge die Exactheit der Methode. Die beigefügten gewichtsanalytischen Bestimmungen gelangten in der Weise zur Ausführung, dass das Eisen aus den wässerigen Saccharatlösungen zunächst durch Schwefelammonium als Schwefeleisen ausgefällt, dann nach sorgfältigem Auswaschen mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser in Salzsäure gelöst und in dieser Lösung schliesslich das Eisen in der üblichen Weise bestimmt wurde.

Präparat I.

Gewichtsanalytisch.

0,4434 g Substanz lieferten 0,1780 g Fe^2O^3, entsprechend einem Gehalte von 40,14 Proc. Fe^2O^3.

Maassanalytisch.

0,6018 g Substanz erforderten 30,2 ccm Natriumthiosulfatlösung (1 ccm = 0,008 Fe^2O^3), entsprechend einem Gehalte von 40,12 Proc. Fe^2O^3.

Präparat II.

0,9026 g Substanz lieferten 0,0430 g Fe^2O^3, entsprechend einem Gehalte von 3,33 Proc. Fe.

a. 1,0056 g Substanz erforderten 5,9 ccm Natriumthiosulfatlösung (1 ccm = 0,0056 g Fe), entsprechend 3,28 Proc. Fe.

b. 1,0154 g Substanz erforderten 6,1 ccm Natriumthiosulfatlösung (1 ccm = 0,0056 g Fe), entsprechend 3,36 Proc. Fe.

Präparat III.

1,1484 g Substanz lieferten 0,0958 g Fe^2O^3, entsprechend einem Gehalte von 5,84 Proc. Fe.

a. 1,0704 g Substanz erforderten 11,2 ccm Natriumthiosulfatlösung (1 ccm = 0,0056 g Fe), entsprechend 5,85 Proc. Fe.

b. 1,0188 g Substanz erforderten 10,7 ccm Natriumthiosulfatlösung (1 ccm = 0,0056 g Fe), entsprechend 5,88 Proc. Fe.

Präparat IV.

0,8108 g Substanz lieferten 0,0994 g Fe^2O^3, entsprechend einem Gehalte von 8,58 Proc. Fe.

a. 1,0094 g Substanz erforderten 15,7 ccm Natriumthiosulfatlösung (1 ccm = 0,0056 g Fe), entsprechend 8,71 Proc. Fe.

b. 1,0314 g Substanz erforderten 15,9 ccm Natriumthiosulfatlösung (1 ccm = 0,0056 g Fe), entsprechend 8,63 Proc. Fe.

Diese günstigen Resultate, welche nach der im Vorstehenden beschriebenen Methode bei der Untersuchung des Eisensaccharates erzielt wurden, haben mich veranlasst, eine ähnliche Methode auch für die Bestimmung des Eisens im *Ferrum carbonicum saccharatum* auszuarbeiten. Das bezügliche Verfahren musste im Vergleich mit dem für das Eisensaccharat verwendeten insofern eine Modification erfahren, als im *Ferrum carbonicum saccharatum* die Hauptmenge des Eisens als Eisenoxydulsalz vorhanden ist und in Folge dessen die Abscheidung desselben nicht in der einfachen Weise realisirt werden kann wie bei der Untersuchung des Eisensaccharats. Nach mehrfachen Versuchen hat sich das nachstehende Verfahren als zweckentsprechend herausgestellt:

1 g des zu untersuchenden *Ferrum carbonicum saccharatum* wird mit 50 ccm Wasser und 10 ccm Salmiakgeist von 10 Proc. NH^3-Gehalt zum Kochen erhitzt und die Mischung 5 Minuten lang im Kochen erhalten. Hierauf werden 5 g trockenes Kochsalz zugesetzt und die Mischung abermals 5 Minuten lang im schwachen Sieden erhalten. Der entstandene Niederschlag ist sodann auf einem Filter zu sammeln, nach dem Abtropfen, ohne ihn vom Filter herunterzunehmen, in heisser Salzsäure zu lösen, das Filter gut nachzuwaschen und das in dem Filtrate enthaltene Eisenchlorür durch Erhitzen mit etwas Kaliumchlorat zu oxydiren. Nachdem das Chlor vollständig verjagt ist, werde die erkaltete Lösung mit 2 g Jodkalium versetzt und nach einstündigem Stehen das ausgeschiedene Jod mittelst Natriumthiosulfatlösung titrirt. Die nachstehenden Daten illustriren die Brauchbarkeit der Methode. Die gewichtsanalytischen Bestimmungen sind in ähnlicher Weise ausgeführt worden wie die im Eisensaccharat (s. oben).

Präparat I.

Gewichtsanalytisch.	Maassanalytisch.
1,0014 g Substanz lieferten 0,1384 g Fe^2O^3, entsprechend 9,67 Proc. Fe.	a. 1,0046 g Substanz erforderten 17,5 ccm Natriumthiosulfatlösung (1 ccm = 0,0056 g Fe), entsprechend 9,75 Proc. Fe. b. 1,0048 g Substanz erforderten 17,5 ccm Natriumthiosulfatlösung, entsprechend 9,74 Proc. Fe. c. 1,0094 g Substanz erforderten 17,5 ccm Natriumthiosulfatlösung, entsprechend 9,71 Proc. Fe.

Präparat II.

Gewichtsanalytisch.	Maassanalytisch.
1,005 g Substanz lieferten 0,1382 g Fe^2O^3, entsprechend 9,61 Proc. Fe.	a. 1,009 g Substanz erforderten 17,3 ccm Natriumthiosulfatlösung (1 ccm = 0,0056 g Fe), entsprechend 9,60 Proc. Fe. b. 1,0034 g Substanz erforderten 17,2 ccm Natriumthiosulfatlösung, entsprechend 9,59 Proc. Fe.

Zum Gelingen der vorstehenden Bestimmungsmethode des Eisens im *Ferrum carbonicum saccharatum* ist es erforderlich, die Mengenverhältnisse und die Dauer des Kochens vor und nach dem Zusatz von Kochsalz genau innezuhalten, da anderenfalls eine geringe Menge Eisen als Ferrocarbonat in Lösung bleibt. Unter Einhaltung obiger Bedingungen erwies sich das Filtrat vom Eisenniederschlage stets indifferent gegen Schwefelammonium.

Nachschrift.

Ich habe im Laufe dieses Wintersemesters die von Herrn W. Stromeyer ausgearbeiteten Bestimmungsmethoden des Eisens im *Ferrum oxydatum saccharatum solubile* und im *Ferrum carbonicum saccharatum* sehr häufig im Laboratorium des hiesigen pharmaceutisch-chemischen Instituts ausführen lassen und dabei stets eine gute Uebereinstimmung constatiren können, sowohl in den erzielten Resultaten untereinander, als auch mit denen der gewichtsanalytischen Bestimmung.

Marburg, im Februar 1886. E. Schmidt.



Ueber Lanolin.

Von G. Vulpius.

Hohe Ansprüche der Consumenten auf der einen, lebhafter Wettkampf der Producenten auf der anderen Seite sind erfahrungsgemäss die besten Mittel zur Hebung der Leistungsfähigkeit auch der chemischen Industrie. Auf diesem Wege ist an die Stelle der ursprünglich den Ansprüchen der Pharmakopöe nur in seltenen Ausnahmefällen genügenden Paraffinsalbe ein Präparat von durchaus tadelloser Qualität marktbeherrschend geworden. Gerade so ist nun auch heute wieder die Fabrikation bemüht, ein immer reineres Lanolin und Wollfett in den Handel zu liefern. Von verschiedenen Seiten in den letzten Wochen eingegangene Muster liefern hierfür den schlagenden Beweis. Während man bisher sich mit einem ziemlich klaren Schmelzproduct, mit einer graugelblichweissen Farbe des wasserhaltigen Lanolins, mit Freisein von Ammoniak begnügte, darf man heute schon mehr verlangen. Völlige Abwesenheit freier Fettsäuren heisst jetzt die Losung, daneben wird klare Löslichkeit in Aether und völlige Verbrennbarkeit auf Platinblech, endlich neutrale Reaction des mit dem Fette erhitzt gewesenen Wassers verlangt.

Und in der That muss constatirt werden, dass die in jüngster Zeit eingekommenen vier Muster von Wollfett und Lanolin ohne Ausnahme diesen Anforderungen genügten. Keines derselben hinterliess auf Platinblech einen über $^1/_2$ Procent betragenden Rückstand, die Löslichkeit in Aether war mit einer Ausnahme, wo schwach milchige Trübung eintrat, eine brillante, das mit je 5 g des betreffenden Fettes oder Lanolins erwärmt gewesene, 10 ccm betragende Wasser wurde nach Zusatz von Phenolphtaleïn schon durch den ersten Tropfen Normalkalilauge tief roth gefärbt und ebenso lieferte je 1 g des in 5 g Aether gelösten Fettes eine sich schon mit dem ersten Tropfen Normalkali nach Phenolphtaleïnzugabe röthende Flüssigkeit. Hierbei soll auf Grund eigener unliebsamer Erfahrungen noch besonders darauf aufmerksam gemacht werden, dass man sich zur Lösung eines Aethers von absolut neutraler Reaction bedienen muss und dass ein solcher nicht so häufig vorkommt, als man vielleicht zu glauben geneigt ist.

Dieser Befund zeigt nun schon im Allgemeinen einen erheblichen Fortschritt, welchen die Fabrikation in wenigen Monaten

gemacht hat, denn beispielsweise verbrauchte die Aetherlösung eines Wollfettes, welches aus einem Lanolin ausgeschmolzen war, das eine der jetzt wieder bemusternden Fabriken vor 3 Monaten geliefert hatte, auf 1 g Fett 5 Tropfen Normalkali bis zur bleibenden Röthung. Dagegen hat man es in Bezug auf Farbe, Geruch und Consistenz durchaus nicht überall gleichweit gebracht. Während sich unter den neuesten Mustern solche befanden, welche noch ausgesprochenen Wollschweissgeruch besassen, ein bei Sommertemperatur halbflüssiges Fett darstellten und von leberbrauner Farbe waren, so zeigten sich andere von Wasser befreit fest, hellbräunlich durchscheinend, ja sogar in einem Falle fast wasserklar durchsichtig wie ein ganz heller Opodeldoc. Da dieses letztere Präparat auch absolut neutral und völlig geruchlos war, so darf wohl der betreffende Fabrikant behaupten, dass er den Vogel abgeschossen habe, um so mehr, als die Consistenz es nun erlaubt, von dem angegriffenen Fettzusatze abzusehen.

Da dieses letztere Präparat ferner enorme Mengen, gegen 200 Procent, Wasser bindet und schon mit 30 Procent ein Lanolin von blendender Weisse liefert, so wird es wohl die anderen Marken vom Markte verdrängen. Inzwischen darf man sich schon damit zufrieden geben, Abwesenheit aller freien Säuren und nahezu völlige Verbrennbarkeit als vielseitig erreichte Fabrikationsziele begrüssen zu können.

Auch das Verhalten des Wollfettes im weingeistigen Auszug gegen Kaliumpermanganat ist zur Unterscheidung reinerer Sorten von weniger reinen, wie es scheint, brauchbar. Wenn man nämlich 1 g des aus Lanolin ausgeschmolzenen Wollfettes mit 5 ccm absoluten Alkohols erwärmt und die nach dem Erkalten trübe Flüssigkeit nach dem Abgiessen mit etwas mehr Alkohol versetzt, als zur völligen Aufhellung nöthig ist, so erhält man bei reineren Lanolinsorten eine farblose oder kaum gelbliche Flüssigkeit, während dieselbe bei weniger reinen Producten tief weingelb gefärbt erscheint. Jene färbt sich schon mit 2—3 Tropfen volumetrischer Permanganatlösung (1 : 1000) wenigstens für kurze Zeit deutlich roth, während hierzu bei geringeren Qualitäten 8, 10 und mehr Tropfen erforderlich sind.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Ueber **phytochemische Studien** berichten H. Brunner und E. Chuard.
1) Das Vorkommen der Glyoxylsäure $C^2H^2O^3$ in den Pflanzen wiesen dieselben bei den Weintrauben nach, wenn letztere noch im allerersten Entwicklungsstadium sich befinden. Dieselbe liess sich auch in unreifen Aepfeln, Pflaumen, Johannisbeeren, Stachelbeeren und im Rhabarber nachweisen; als bestes Material erwiesen sich ganz junge Stachelbeeren.

2) Bernsteinsäure und Kaliumnitrat wurden im Safte der Blattstiele des Rhabarbers nachgewiesen. Wird der ausgepresste Saft zum Sieden erhitzt, filtrirt, zur Syrupconsistenz eingedampft, mit Alkohol in der Wärme ausgezogen und filtrirt, so scheiden sich nach dem Erkalten Krystalle von Kaliumnitrat aus, die durch Umkrystallisiren rein erhalten werden. Die Menge des Salpeters in dem Rhabarber ist so bedeutend, dass ein einziger Tropfen des ausgepressten Saftes genügt, um mit Brucin und Diphenylamin sofort die Salpetersäurereaction zu geben.

Aus dem vom Salpeter getrennten Alkohol schossen beim Verdunsten desselben säulenförmige Krystalle von Bernsteinsäure an, die durch Umkrystallisation mit Thierkohle gereinigt wurden.

In den Rückständen des Alkohols liess sich viel Aepfelsäure, sowie freie und gebundene Oxalsäure nachweisen.

3) Das Vorkommen einer Glycobernsteinsäure in den Säften unreifer Früchte konnten die Verfasser gleichfalls constatiren. Dieselbe scheint die Zusammensetzung $C^{14}H^{20}O^{12}$ zu haben und könnte als eine Verbindung von 2 Mol. Bernsteinsäure mit 1 Mol. Glykose unter Austritt von 2 Mol. Wasser betrachtet werden:

$$2\,C^4H^6O^4 + C^6H^{12}O^6 = C^{14}H^{20}O^{12} + 2\,H^2O.$$

Dieselbe ist ganz allgemein im Pflanzenreiche verbreitet und dürften daher die Glykoside eine wichtige Rolle unter den Assimilationsproducten der Pflanzen spielen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 595.*)

Octylbenzol stellte E. A. von Schweinitz dar durch Reaction von Brombenzol und Normalbromoctyl in ätherischer Lösung mit metallischem Natrium. Beim Fractioniren des Reactionsproductes wurde Octylbenzol $C^8H^{17}C^6H^5$ als farbloses Oel von süssem Geschmack und Geruch mit dem Siedepunkte 261—263° erhalten.

Beim Schütteln desselben mit der berechneten Menge starken Bromwassers und Erwärmung auf dem Wasserbade schied sich Octylmonobrombenzol $C^8H^{17}C^6H^4Br$ als schweres Liquidum ab, welches beim Fractioniren ein hellgelbes Oel lieferte.

Die Sulfosäure ist ebenfalls leicht zu erhalten durch Schütteln mit rauchender Schwefelsäure. Die aus dem Bleisalze durch H^2S in Freiheit gesetzte Säure bildet eine dicke, syrupähnliche Flüssigkeit $C^8H^{17}C^6H^4SO^3H$. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 640.*)

Oxydation von Homologen der Phenole. — Die directe Ueberführung von Homologen der Phenole in die entsprechenden Oxycarbonsäuren gelingt bekanntlich nicht mittelst der sonst üblichen Oxydationsmittel, sondern nur durch schmelzendes Kalihydrat. B. Heymann und W. Koenigs haben nun gefunden, dass die Phenolschwefelsäuren in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat leicht in die Oxycarbonsäuren übergeführt werden. Die Kaliumsalze der Phenolschwefelsäuren lassen sich leicht erhalten durch Eintragen von pyroschwefelsaurem Kalium in die auf 60—70° erwärmte, concentrirte Lösung des betreffenden Phenols in der äquivalenten Menge Kalilauge. Verff. studirten zunächst das Verhalten des p- und o-kresolschwefel-

sauren Kaliums gegen alkalische Permanganatlösung. Es wurde fast die theoretische Ausbeute an Paraoxybenzoësäure resp. an Salicylsäure erhalten. Die Flüssigkeit wurde vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt und mit Salzsäure erwärmt; beim Erkalten schieden sich die resp. Säuren aus. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 704.*)

Zur Titerstellung von Jodlösungen empfiehlt W. Kolmann folgendes Verfahren als einfacher, wie das mit Natriumhyposulfit. Ein gemessenes Volumen der zu titrirenden Jodlösung wird in ein Becherglas gegeben, etwas mit Wasser verdünnt und sodann Schwefelwasserstoffgas bis zur eintretenden Entfärbung durchgeleitet: $J^2 + H^2S = 2HJ + S$.

Die durch Schwefelabscheidung milchige Flüssigkeit wird mit Methylorange versetzt und die Jodwasserstoffsäure mit $^1/_{10}$ Normallauge bis zur eintretenden Gelbfärbung titrirt: $HJ + NaHO = NaJ + H^2O$.

Aus der verbrauchten Menge $^1/_{10}$ Normallauge (1 ccm = 0,0127 g Jod) berechnet man den Jodgehalt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 728.*)

Zur Kenntniss des Morphins. — O. Fischer und E. v. Gerichten erhielten beim Kochen von Morphinjodmethylat mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid eine Diacetylverbindung des Jodmethylats in schönen, gelblichen Krystallen. Kocht man die heisse Lösung derselben in Essigsäureanhydrid mit der berechneten Menge Silberacetat, filtrirt vom ausgeschiedenen Jodsilber und erhitzt das Filtrat einige Stunden auf 180° in geschlossenen Röhren, so erhält man einen in schönen, farblosen, weissen Nadeln krystallisirenden Körper der Formel $C^{18}H^{14}O^4$. Aus diesem Körper lassen sich durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak zwei Acetylgruppen abspalten und man gelangt zu einer Verbindung $C^{14}H^{10}O^2$ von der Zusammensetzung und den allgemeinen Eigenschaften eines Dioxyphenanthrens. Sie hat die Eigenschaft vieler aromatischer Phenole, sehr zersetzlich zu sein, in grossem Maasse. Die alkalische Lösung färbt sich rasch grün, dann roth. Man krystallisirt die Verbindung in Folge dessen zweckmässig aus luftfreiem Wasser in einer Kohlensäureatmosphäre um und erhält so beinahe farblose Krystalle, die bei 143° schmelzen.

Bei der analogen Behandlung des Codeïnjodmethylats gelangt man zu einer stickstofffreien Substanz von der Zusammensetzung $C^{17}H^{14}O^3$, welche aus Alkohol in langen, bei 131° schmelzenden Nadeln krystallisirt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 792.*)

Ueber das dextrinartige Kohlehydrat der Samen von Lupinus luteus berichtet E. Steiger. — Schon A. Baeyer und Eichhorn haben nachgewiesen, dass im Samen von Lup. luteus eine in verdünntem Alkohol lösliche, dextrinartige Substanz enthalten ist. Dieselbe wurde vom Verf. im reinen Zustande dargestellt und bildete so ein schön weisses, hygroskopisches Pulver, in Wasser in allen Verhältnissen, in heissem Weingeist nach Maassgabe des Wassergehaltes löslich, unlöslich dagegen in absolutem Alkohol und Aether. Der Körper hat die Zusammensetzung $C^6H^{10}O^5$, liefert beim Kochen mit starker Salpetersäure Schleimsäure, dagegen beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure nicht Glykose, sondern einen Zucker, der mit der Galactose aus Milchzucker identisch ist.

Kohlehydrate, welche beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren Galactose geben, sind bis jetzt nur in geringer Zahl aus Pflanzen isolirt worden. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 827*).

Ueber Formaldehyd und dessen Condensation. — Schon A. W. Hofmann benutzte die Thatsache, dass Alkohole in Berührung mit Platin und Luft zu Aldehyden oxydirt werden, um den Methylalkohol in Formaldehyd überzuführen. A. Loew fand nun, dass Eisenoxyd und noch vortheilhafter oberflächlich oxydirter Kupferdraht sich vorzüglich zu dieser Aldehyddarstellung eignen. Der Apparat kann wochen-, ja monatelang im Gange bleiben. Um denselben in Gang zu setzen, ist eine gute Saugpumpe nöthig, um einen möglichst raschen Luftstrom zu erzeugen. Dieser passirt zuerst ein Gefäss

mit Schwefelsäure, dann ein etwa 0,5 Liter haltendes, zur Hälfte mit Methylalkohol beschicktes Gefäss, hierauf eine 30 cm lange Röhre aus böhmischem Glase, in welcher sich ein 5 cm langer, aus grobem Kupferdrahtnetz hergestellter Cylinder befindet, hierauf eine 300—400 ccm haltende leere Vorlage und zuletzt zwei mit Wasser gefüllte Flaschen, um den in der ersten Vorlage noch nicht condensirten Antheil des Formaldehyds aufzufangen. Erwärmt man die Stelle der Glasröhre, wo der Kupferdraht liegt, mässig, so tritt beim Herankommen des mit Methylalkohol beladenen Luftstromes lebhaftes Glühen ein.

Durch Condensation des Formaldehyds erhielt Verf. eine neue Zuckerart, die Formose, welche sich eng an die Glykosen anschliesst. Dieselbe ist optisch inactiv und gährt nicht mit Bierhefe. Zu ihrer Darstellung lässt man eine 3,5—4 procentige Lösung des Aldehyds mit etwas überschüssiger Kalkmilch eine halbe Stunde lang unter häufigem Umschütteln und filtrirt dann. Nach 5—6 Tagen ist die Reductionsfähigkeit des Filtrats gegen Fehling'sche Lösung sehr intensiv geworden und der stechende Geruch des Formaldehyds verschwunden, man neutralisirt dann mit Oxalsäure, filtrirt, engt das Filtrat zum dünnen Syrup ein, erwärmt mehrere Stunden lang mit dem gleichen Volumen Alkohol, wodurch der grösste Theil des auch gebildeten ameisensauren Calciums auskrystallisirt, engt das Filtrat zum dicken Syrup ein, löst diesen in Alkohol und fällt endlich durch Aether den Zucker aus.

Die Formose hat die Zusammensetzung $C^6H^{12}O^6$, verliert schon allmählich bei 119—120°, schnell bei 150° 1 Mol. Wasser und wird zu $C^6H^{10}O^5$, welches keine zuckerartige Substanz mehr ist und einen intensiv bitteren Geschmack hat. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen ausser Oxalsäure noch andere Säuren, die noch nicht festgestellt sind, dagegen wurde Schleimsäure nicht gebildet.

Durch den Nachweis, dass aus Formaldehyd durch Condensation eine den Glykosen nahe stehende Zuckerart hervorgeht, hat A. v. Baeyer's Assimilationstheorie eine weitere Stütze erhalten. Während nämlich Liebig aus der Kohlensäure zuerst Oxalsäure, dann Wein- und Aepfelsäure und zuletzt den Zucker entstehen liess, entsteht nach Baeyer's Ansicht zunächst Formaldehyd, welcher bei glatter Condensation aufs sechsfache zur Glykose führen konnte. (*Journ. pract. Chem. 33, 321*).. *C. J.*

Vom Auslande.

Antimonsulfür und Schwefelkalium wirken unter verschiedenen Umständen sehr verschieden auf einander ein. Concentrirte Schwefelkaliumlösung löst reichliche Mengen von Antimonsulfür auf und es liefert die Lösung, wenn überschüssiges Schwefelkalium enthaltend, beim Abdampfen hellgelbe durchsichtige Octaëder von der Zusammensetzung $2K^2S, Sb^2S^3$. Wird eine verdünntere Lösung von Schwefelkalium verwendet, so erhält man nach Ditte rothe prismatische Krystalle von der Formel $2Sb^2S^3, K^2S, 3H^2O$, eine Verbindung, welche wenig lichtbeständig ist. Wird ferner die Schmelze von Antimonsulfür, Kaliumcarbonat und Schwefel, welche man sehr langsam erkalten liess, mit kaltem Wasser behandelt, so hinterbleiben rothe, durchscheinende Krystalle von der Formel K^2S, Sb^2S^3. Bringt man zu in Wasser suspendirtem Goldschwefel etwas Schwefelkaliumlösung, so ändert ersterer allmählich seine Farbe und nach kurzer Zeit gesteht die ganze Flüssigkeit zu einer festen, leberbraunen Gallerte, welche sich in einem Ueberschusse von Schwelkalium zu einer hellen gelben Flüssigkeit löst. Endlich scheidet sich aus einer mit Schwefel gesättigten concentrirten Schwefelkaliumlösung auf Zusatz von Antimonsulfhydrat Schwefel in gelben Flocken aus. (*Ac. d. sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886, Tom. XIII, p. 279.*)

Antipyrin als Hämostaticum soll sich, und zwar in fünfprocentiger Lösung angewendet, ganz vortrefflich bewährt haben, wie Casett angiebt.

Er zieht es dem Eisenchlorid vor, weil es die Oberflächen nicht beschmutzt, dem Thermocautire, weil es keine Narbe veranlasst, dem Ergotin, weil es auch in grösserer Gabe nicht toxisch wirkt. Die blutstillende Wirkung des Antipyrins soll nicht nur bei äusserlicher Verwendung, sondern auch bei innerlicher Darreichung zur Geltung kommen. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 271.*)

Ueber Fluorwasserstoffsäure. — Es ist eine Art von Ehrenrettungsmanie gegenüber den bisher als giftig geltenden Stoffen ausgebrochen. Einem derselben nach dem andern wird die Schädlichkeit abgesprochen. Chevy hat jetzt gefunden, dass man bislang der Fluorwasserstoffsäure und ihren Dämpfen bitteres Unrecht gethan hat, indem man sie als nachtheilig für die Athmungswerkzeuge ansah. Das Gegentheil davon soll richtig sein, Einathmungen der Säure mit 1500 Theilen Luft gemengt sollen bei Tuberkulose und Diphtherie günstige Heilerfolge ergeben haben. Die Thatsache, dass Fluorwasserstoff noch in 3000facher Verdünnung ein so kräftiges Antisepticum und Antifermentativum ist, dass Harn, Milch, Fleischbrühe und Fleisch dadurch vor Gährung und Fäulniss bewahrt bleiben, hat diesen Körper auch zum Wundverband versuchsweise verwenden lassen und zwar, wie der Autor versichert, mit günstigem Resultate. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 269.*)

Einen linksdrehenden Camphor hat Lextreit durch Behandeln von Thymenpicrat mit kochender Natronlauge und Sublimation des flüchtigen Productes erhalten. Neben den anderen Eigenschaften lehrte auch die Herstellung des betreffenden Salzsäureäthers, sowie die durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltene Camphorsäure, dass man es hier mit einem wirklichen Camphor zu thun habe und zwar mit einem Borneol, wofür die Zusammensetzung $C^{10}H^{18}O$ ermittelt wurde. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 265.*)

Bassiafett haben aus den Samen der zu den Sapotaceen gehörenden Bassia longifolia L., eines in Afrika und Indien wild wachsenden und kultivirten Baumes, die dortigen Einwohner durch einfache Pressung zu gewinnen verstanden. Dasselbe kann nach Valenta durch Ausziehen der Samen mit heissem Ligroin in noch reichlicherer Menge, nämlich über 50 Procent gegenüber 35 bei der Pressung erhaltenen, gewonnen werden. Es ist gelblich, schmilzt schon bei 25°, enthält neben kaum 3 Procent Glycerin 45 Procent Fettsäuren und liefert eine weisse, harte, angenehm duftende Seife, welche ungewöhnlich viel Wasser binden kann. Die Industrie Englands und Frankreichs verarbeitet das Bassiafett auf Seife und Kerzen. Neben Fett enthalten die Samen u. A. auch Saponin. (*Soc. Chim. p. Journ. Pharm. Chim. 1886, Tome XIII, p. 210.*)

Ein Terpentinölderivat, welches sich als ein linksdrehendes Terpilen verhält und in seinen sämmtlichen Eigenschaften, von einem geringen Cymengehalt abgesehen, dem Citronenöl sehr nahe steht, haben Bouchardat und Lafont erhalten, indem sie rectificirtes Terpentinöl in Eisessig lösten und bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Lösung von Chromsäure in Essigsäure wirken liessen. (*Ac. d. sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 209.*)

Die Werthbestimmung von Wasserstoffsuperoxyd bedarf, wenn sie mittelst Bleihyperoxyd oder Manganhyperoxyd ausgeführt wird, wie Blarez auseinandersetzt, keinen besonderen Apparat, sondern es kann dazu jeder einfach construirte Apparat zur Harnstoffbestimmung mittelst Natriumhypobromit benutzt werden, wenn man das letztere durch eines der genannten Hyperoxyde, die Harnstofflösung aber durch das zu untersuchende Wasserstoffsuperoxyd in gewogener Menge ersetzt. Die Reaction verläuft dabei in der folgenden Weise:

$$MnO^2 + H^2O^2 = MnO + H^2O + O^2 \text{ oder}$$
$$PbO^2 + H^2O^2 = PbO + H^2O + O^2.$$

Wie man sieht, wird nur die Hälfte des entbundenen Sauerstoffs vom Wasserstoffsuperoxyd, die andere Hälfte von dem Metallhyperoxyd geliefert. Es ist das für Bleihyperoxyd zwar längst bekannt, während man bei Anwendung von Manganhyperoxyd dieses nicht annahm. Da jedoch das Wasserstoffsuperoxyd des Handels nie säurefrei ist, so findet auch hier eine Sauerstoffabgabe seitens des Metallhyperoxydes statt. Man darf also in beiden Fällen nur die Hälfte des gemessenen Sauerstoffs auf Wasserstoffsuperoxyd verrechnen, wird übrigens gut thun, beide Proben zu machen und dieselben ausserdem noch durch die Permanganatprobe zu controliren. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 185.*)

Ueber denselben Gegenstand hat Riche eine längere Abhandlung veröffentlicht, dabei die gleichen Thatsachen constatirend und die nämlichen Schlüsse ziehend. Er betont besonders, dass in der verschiedenen Acidität, also in dem verschiedenen Gehalt an freier Schwefelsäure der Grund zu suchen sei, weshalb ein und dasselbe käufliche Wasserstoffsuperoxyd bei der Manganhyperoxydprobe einen von dem auf anderem Wege gefundenen abweichenden Sauerstoffgehalt ergeben habe. Man thut deshalb am Besten, unter allen Umständen einen Ueberschuss von Schwefelsäure zuzusetzen und dann erst mit Braunstein den activen Sauerstoff zu entwickeln. Es wird ein solches Verhältniss geschaffen, wenn man 4—6 ccm des Wasserstoffsuperoxyds mit zehnfach verdünnter Schwefelsäure stark sauer macht und dann 0.5 g Manganhyperoxyd zusetzt. Auf diese Weise wird sowohl von letzterem als vom Wasserstoffsuperoxyd die Hälfte des in ihnen vorhandenen Sauerstoffs entwickelt. Man wird also letzteren auffangen und messen und die Hälfte des Volumens als activen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds verrechnen. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 249.*)

Nachweis von Sulfofuchsin im Wein ist weniger einfach und, wenigstens bis vor kurzer Zeit, weniger gut studirt gewesen als derjenige von Fuchsin, weshalb denn auch neuerdings die Fälscher sich fast ausnahmslos des Sulfofuchsins zum Färben von Rothwein bedienen. Cazeneuve stellt nun aber fest, dass Sulfofuchsin entdeckt wird, wenn man den betreffenden Rothwein mit gelbem Quecksilberoxyd, Bleioxydhydrat, Zinnoxydulhydrat oder Eisenoxydhydrat schüttelt. Natürlicher Wein wird dabei entfärbt, während das Filtrat, wenn Sulfofuchsin zugegen war, entweder eine rothe Farbe zeigt oder wenigstens auf Zusatz von Essigsäure eine solche annimmt. Etwas umständlicher wird das Verfahren, wenn festgestellt werden soll, dass mit einer Mischung von Fuchsin und Sulfofuchsin gefärbt wurde. Man wird dann das nach der Behandlung des Weins mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat erhaltene rothe Filtrat mit Amylalkohol schütteln, welcher sich durch die Aufnahme des Fuchsins roth färbt, während, wenn Sulfofuchsin zugegen, auch die wässerige Schicht noch durch letzteres roth gefärbt bleibt und sich durch etwas Kali sofort entfärbt. Der Amylalkohol wird dann in bekannter Weise auf seinen Fuchsingehalt weiter untersucht. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 260.*)

Fuchsine, einschliesslich des Sulfofuchsins, besitzen ein eigenthümliches Verhalten gegen schwefelige Säure, welches nach Frehse sehr wohl geeignet erscheint, jene Farbstoffe auch im Weine erkennen zu lassen. Wenn man nämlich eine Fuchsinlösung mit Schwefligsäure behandelt, so wird sie farblos, nimmt aber beim Erhitzen ihre rothe Farbe wieder an, um solche beim Erkalten wieder zu verlieren, ein Wechsel, welcher beliebig oft hervorgerufen werden kann. Man wird also durch eine Probe des zu untersuchenden Weins schwefelige Säure leiten und einen Theil der entfärbten Flüssigkeit zum Kochen erhitzen. Tritt dabei die ursprüngliche Farbe wieder auf, so ist Anwesenheit eines Fuchsins erwiesen. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 260.*)

Rothe Theerfarben werden, wie nur zu bekannt, in allen möglichen Sorten zu unerlaubter oder überhaupt auf Täuschung berechneter Färbung

verwendet. Gegenüber der täglich wachsenden Zahl dieser Farbstoffe ist mit einzelnen Reactionen nicht mehr gedient. Deshalb ist es ein verdienstliches Unternehmen von Frehse in Lyon, die Untersuchung auf solche rothe Farbstoffe in eine Art von festem analytischem Gang zu kleiden, welcher in übersichtliche tabellarische Form gebracht ist, bezüglich dessen Einzelheiten wir auf die Originalarbeit verweisen. Dagegen soll ein Kunstgriff erwähnt werden, welcher es gestattet, einen einfachen rothen Farbstoff von einem der neuerdings sehr häufig verwendeten gemischten zu unterscheiden. Man lässt nämlich aus thunlichster Höhe die betreffende pulverförmige Substanz auf ein mit Wasser oder mit Weingeist angefeuchtetes Papier herunterstäuben. Jedes Partikelchen wird sich natürlich in der Feuchtigkeit mit der ihm eigenthümlichen Farbe lösen, so dass bei gemischten Farbstoffen auf dem Papier verschiedenfarbige ringförmige Flecken entstehen. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 179.*)

Die Untersuchung von Fettgemengen ist schon mit Rücksicht auf die alltäglichen Butterfälschungen seit Jahren von den verschiedensten Seiten in Angriff genommen worden. Dubois und Padé haben es neuerdings mit der Löslichkeitsbestimmung für die verschiedenen Fettsäuren versucht, welche letztere in der üblichen Weise durch Verseifung des betreffenden Fettes oder Fettgemenges und Zersetzung der Seife durch Säure abgeschieden werden. Sie haben gefunden, dass bei 12° Temperatur 100 g krystallisirbares Benzol nur 13 g Margarin-, 14 g Hammeltalg-, 15 g Rindstalg-, 26 g Kalbsfett-, 27 g Schweinefett-, aber 67 g Butterfett-Säure aufnehmen können. Ferner zeigte sich, dass auch in absolutem Alkohol die Butterfett-Säure sehr viel leichter löslich ist, als die der concurrirenden Fette. Besonders bei 0° ist die Differenz eine ausserordentliche, denn es lösen hier 100 g absoluter Alkohol die nachstehenden Mengen der betreffenden Fettsäuren: Von Margarin, Hammel- und Rindsfett $2^1/_2$ Theile, von Kalbs- und Schweinefett 5 Theile, von Butterfett aber 10 Theile. Man wird also aus einer geringeren Löslichkeit nicht nur eine fremde Beimischung überhaupt, sondern annähernd auch den Grad derselben zu erkennen vermögen. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 183.*)

Ein neues Ureometer ist zu den vielen schon existirenden durch Bellamy hinzugefügt worden. Auch dieses Instrument beruht auf dem Princip der Messung des durch Natriumhypobromit aus Harnstoff entbundenen Stickstoffs. Es zeichnet sich vor seinen Vorgängern durch Vermeidung aller Glashähne aus. Ein an einem Ende geschlossenes Glasrohr ist etwa rechtwinklig gebogen und wird in einem Stativ so befestigt, dass das geschlossene Ende nach unten gerichtet, die andere Hälfte des Rohres nur schwach geneigt ist. In jenes wird die gemessene Menge Harnstofflösung oder Harn gebracht, in diese eine Bürette mit Hypobromitlösung, welche man durch passendes Neigen des ganzen Rohres zum langsamen Auströpfeln bringt. Durch Kork, Glasrohr und Gummischlauch ist das offene Ende des Glasrohrs mit dem oberen ausgezogenen Ende eines graduirten Cylinders in Verbindung gebracht, welcher in einem weiten mit Wasser gefüllten Glase steht und unten offen ist. Beigegebene Umrechnungstabellen mit Berücksichtigung von Temperatur und Luftdruck gestatten aus dem abgelesenen Stickstoffvolum unmittelbar die vorhandene Harnstoffmenge abzuleiten. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 178.*)

Schwefelkohlenstoff soll, wenn vollständig rein, keineswegs giftig sein, dagegen darf er nach Sapelier weder bei seiner Darreichung mit Weingeist combinirt, noch solchen Personen gegeben werden, welche Alcoholica nebenbei geniessen, da er sonst zur Bildung von Schwefelwasserstoff und damit zu toxischen Effecten kommt. Aeusserlich wendet der Genannte den Schwefelkohlenstoff auf Watte gegossen und nach Aussen hin mit gummirter Leinwand überdeckt an Stelle von Senfteig an, wo schon nach 30 Sekunden der gewünschte Hautreiz erreicht ist. Innerlich wird als Antisepticum ein mit

Schwefelkohlenstoff durch Schütteln und Absetzenlassen des Ueberschusses gesättigtes Wasser in der Menge von 6 bis 20 Esslöffeln voll für den Tag gegeben. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 194.*)

Der Einfluss von Salzen auf die Eiweissgerinnung ist von Eug. Varenne studirt worden, wobei derselbe übrigens zwischen einer ersten, nur Trübung der Flüssigkeiten veranlassenden, und einer zweiten von Flockenbildung begleiteten Gerinnung unterscheidet, entsprechend dem beim Erwärmen bei 60° und dann bei 75° beobachteten Verhalten der Eiweisslösung, wobei vielleicht zuerst das Paraglobulin und bei der höheren Temperatur das Serin coagulirt wird.

Als einflusslos auf die Gerinnung erwiesen sich: Ammonmolybdat, Kaliumchlorat, Natriumsulfat, Mangansulfat.

Verlangsamt wurde die erste oder zweite Gerinnung durch Chlornatrium, Magnesiumsulfat, Natriumhyposulfit, Jodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Natriumarsenat, Borax und Eisensulfat.

Begünstigt wurde die Coagulation durch Kupfersulfat, Chlorbaryum, Baryumnitrat, salpetersauren Harnstoff und Brechweinstein. (*Ac. d. sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 283.*)

Eisenalbuminat ist der Name von Präparaten, welche allerdings Eisen und Eiweiss enthalten, allein in wechselnden Mengen und meist in unlöslicher Form. De Groot hat diese beiden Uebelstände durch ein besonderes Verfahren glücklich vermieden. Im Vacuum zur Trockne eingedampftes Hühnereiweiss wird in seinem zehnfachen Gewicht Wasser gelöst und hierzu eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid in solcher Menge gegeben, dass die zuerst entstehende Fällung sich im Ueberschuss beim Schütteln wieder löst. Jetzt bringt man die Flüssigkeit in einen Dialysator und erneuert dessen äusseres Wasser so oft, bis keine Chlorreaction mehr damit erhalten werden kann. Dieser Liquor Ferri albuminati ist rothbraun, völlig klar, wird mit 10 Procent Zimmtwasser und dem nöthigen Wasser auf einen Gehalt von 0,2 Procent Eisenoxyd eingestellt. Die Flüssigkeit enthält das Eisen nur als Albuminat und ist frei von jedem Eisengeschmacke. Weder durch Erhitzen, noch durch Alkalien wird sie getrübt, dagegen fällen Säuren Eiweiss aus. Beim Verdunsten unter 40° liefert sie einen festen Rückstand, welcher 2,5 Procent Eisen enthält. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 193.*)

Eiweissnachweis im Harn ist ein stehendes Thema in der betreffenden wissenschaftlichen Literatur, wodurch allein schon bewiesen wird, dass ein solcher Nachweis durchaus nicht immer einfach ist. Als sehr empfindlich gilt die Probe der Sättigung des Harns mit Natriumsulfat und nachfolgendes Erhitzen im Reagircylinder von oben her, nachdem man, sofern nöthig, mit verdünnter Essigsäure schwach sauer gemacht hat. Nun hat aber Bretet ganz ausser Zweifel gestellt, dass es einzelne, wenn auch seltene Fälle giebt, in denen ein Eiweiss vorhanden ist, welches bei diesem Verfahren noch nicht, wohl aber dann ausgeschieden wird und zur Trübung der Flüssigkeit Veranlassung giebt, wenn man bei der beschriebenen Probe im Falle eines anscheinend negativen Resultates der noch warmen Flüssigkeit Salpetersäure in der Menge von etwa 15 Tropfen zusetzt. Um unbedingt sicher zu gehen, wird man also, wenn die für die überwiegende Mehrzahl der Fälle empfindlichere Sulfatprobe beim Erhitzen keine Trübung liefert, noch Salpetersäure beifügen müssen. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 190.*)

Die Alkalisalze sind auf den Grad ihrer Giftigkeit bei grösseren Gaben von Richet untersucht worden, wobei derselbe zu Ergebnissen gelangte, durch welche er sich zu dem Schlusse für berechtigt hält, dass weniger die einzelnen Componenten für die Giftigkeit maassgebend sind, als vielmehr das Gesammtmoleculargewicht der Verbindung, und dass ferner die Giftigkeit mit der Grösse des Moleculargewichts, wenn auch innerhalb bescheidener Grenzen zunimmt. Die Untersuchungen erstreckten sich auf die Chlor-, Brom- und

Jodverbindungen von Kalium, Lithium und Rubidium, und es sind daher die gezogenen Consequenzen zunächst nur für diese Gruppe geltend. (*Ac. d. sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 208.*)

Die Giftigkeit der Kupferverbindungen wird von Du Moulin auf Grund von Experimenten an Menschen und Thieren, wobei das Sulfat, Carbonat und Acetat zur Anwendung kamen, nachdrücklichst bestritten. Diphtheritischen Kindern wurden täglich 0,4—0,5 g des ersteren vier Tage lang mit dem gewünschten Heilerfolge gegeben, ohne dass die geringsten Intoxicationssymptome beobachtet werden konnten. Sollte wirklich die Giftigkeit des Grünspans so ohne Weiteres ins Reich der Fabel verwiesen werden können? (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 189.*) Dr. *G. V.*

Ausländische Drogen.

Aristolochia foetida. Yerba del Indio. — Henry Trimble und S. Jones haben die Wurzel dieser Pflanze untersucht. Die Pflanze wächst in Texas und die Wurzel besteht aus rundlichen Stücken, welche der Jalappenwurzel ähnlich sehen; sie sind aussen meist schwarz und innen, wenn trocken, röthlich braun; sie besitzen einen schwach adstringirenden Geschmack und starken narkotischen Geruch. Die Wurzel hat einen sehr hohen Tanningehalt (12 Procent), von andern Bestandtheilen sind fettes Oel (2 Procent), Harz (0,5 Procent) zu nennen. Das alkoholische Extract war frei von Glykosiden und Alkaloïden, dagegen konnte durch Destillation der Droge mit Kalkmilch ein Körper erhalten werden, welcher Alkaloïdreactionen gab. Die erhaltene Menge dieses flüchtigen Alkaloïds war jedoch (aus 75 g) so gering, dass es zunächst nicht näher bestimmt werden konnte.

Einige Mittheilungen über die Geschichte der Droge, welche in die Mexikanische Pharmakopöe aufgenommen ist, giebt John Maisch. Die Wurzel wird als Stimulans gebraucht, eine Abkochung der Blätter als Wundmittel. Zugleich erwähnt Maisch, dass eine früher von Voelcker (Amer. Journ. Pharm. 1876) unter dem Namen „Yerba oder raiz del Indio" nicht die hier in Frage stehende, officinelle Pflanze sei, sondern vielleicht eine unter dem Namen „Canaigre" bekannte Polygonacee (Rumex hymenosepalum). (*Amer. Journ. Pharm. 1886, Seite 113 und 115.*)

Nabalus albus Hooker. — Der milchige Saft dieser Pflanze, sowie eine Tinctur derselben wird innerlich gebraucht als Tonicum und Adstringens. Eine von B. Nilliams ausgeführte sogenannte „proximate" Analyse ergab als Bestandtheile Tannin, Gummi, Wachs und in Aether zum Theil lösliches Harz. (*Amer. Journ. Pharm. 1886, Seite 117.*)

Fraxinus americana. — Jos. C. Roberts erhielt aus einer Analyse der Wurzelrinde dieser Pflanze folgende Resultate: das Benzolextract (0,67 Procent) enthielt eine geringe Menge flüchtiges Oel, sowie eine geringe Menge eines nicht weiter untersuchten alkaloïdartigen Körpers; das alkoholische Extract war braun, bitter und scharf und enthielt Tannin, Alkaloïd, Harz und Zucker. (*Amer. Journ. Pharm. 1886, Seite 117.*)

Scammonium. — Rebner untersuchte 5 Handelssorten von Scammonium; eine derselben war in Aether vollkommen löslich, von den andern lösten sich 26, 40, 78 und 79 Procent, 3 Sorten enthielten Stärke. (*Amer. Journ. of Pharm. 1886, Seite 118.*)

Japanesisches Malzextract. — Eine Flasche dieses Präparates kam vor einiger Zeit an das Museum der englischen Pharm. Society und wird von Holmes beschrieben. Die im Japanesischen „Midzuame" genannte Flüssigkeit gleicht im Aussehen einem dicken Honig und wird entweder aus Malz oder aus Reis bereitet. Erstere Sorte heisst „moyashi", letztere „moschigome". Im südwestlichen Japan soll es sehr häufig als diätetisches Mittel

angewendet werden, jedoch meist durch den Einfluss ausländischer Aerzte. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 701.*)

Oleum perillae ocymoidis. — Dieses Oel wird ebenso wie das sogenannte „Wood-oil" in Japan als trocknendes Oel viel gebraucht. Nach Holmes wird es durch Pressung der Samen bereitet und liefern 100 Theile derselben 40 Theile Oel. Das Oel wird technisch für Water-proof-Kleider, zum Tränken von Sonnenschirmen, zur Leimung eines viel gebrauchten starken Papiers verwendet. Ferner als Zusatz zu den Beeren des Wachsbaumes (Rhus vernicifera), um die Extraction des Wachses durch Pressung zu erleichtern. Insekten sollen mit diesem Oel getränkte Materialien nicht angreifen. Die Pflanze, welche diese Droge liefert, wird in Japan „Ye-goma" genannt, und gehört zu den Labiaten; sie ist in vielen Provinzen gemein und wird auch häufig gebaut; ihre Blüthezeit ist der October. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 702.*)

Egyptische Medicinal- und Nutzpflanzen. — Eine Aufzählung der in Egypten theils als Heil- und Nutzpflanzen angewendeten, theils auch ausgeführten Drogen findet sich im „Pharm. Journ. Transact.". Wir finden darunter viele alte Bekannte und begnügen uns daher im Allgemeinen mit dem Hinweis auf jene Aufzählung. „Harrar-Thee" oder „Cath" (von Celastrus edulis) wird gebraucht als ein Substitut des Caffees. Von Mentha viridis, welche Pflanze des Oeles wegen viel gebaut wird, essen die Araber die jungen Schösslinge. An Früchten ist das Land sehr reich und Dattel, Feige und Olive nehmen den ersten Rang unter den essbaren Früchten ein. Wein wird in vielen Varietäten gebaut, die Quitte, Orange und Citrone kommt in kleinen Wäldern vor. Die Tamarinde wächst in Gärten und die fleischige Pulpa der Frucht wird gebraucht, um ein säuerliches, kühlendes Getränk daraus zu bereiten. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 703.*)

Beiträge zur Kenntniss des Santelholzes. — Eine botanische Studie über das Santelholz, besonders über die anatomischen Verhältnisse desselben veröffentlicht als Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Strassburg Andreas Petersen im „Pharm. Journ. Transact." Petersen untersuchte vier verschiedene Sorten Santelholz, welche theils von verschiedenen grossen deutschen Häusern, theils von dem pharmaceutischen Institut in Strassburg erhalten waren, ausserdem wurden untersucht und verglichen mit diesen Hölzern drei unzweifelhaft echte, vom botanischen Garten in Kew erhaltene Holzarten von

e. Santalum album L. — Indien.
f. Santalum Yasi Seem. — Fidji-Inseln.
g. Fusanus acuminatus R. Br. — Süd-Australien.

Die oben erwähnten vier Holzarten waren folgende:

a. Holz aus der Sammlung der früheren „Ecole de pharmacie" stammend;
b. ein kleines Stück von „Lignum santali japonicum" von Gehe & Co., Dresden;
c. ein Stück, bezeichnet „Venezuela sandal wood" von Schimmel & Co., Leipzig;
d. einige fast ein Yard lange und fünf Zoll im Durchmesser haltende Stücke von „Marcassar Sandal wood" und „Bombay Sandal wood" ebenfalls von Schimmel & Co.

Diese verschiedenen Holzarten lassen sich nach der Untersuchung Petersen's in vier Gruppen in Bezug auf ihre Abstammung theilen:

1) Santalum album L. Hierher ist auch zu rechnen sowohl Santalum Yasi, wie auch die als „lignum santali japonicum" bezeichnete Handelssorte. In Japan selbst kommt überhaupt keine Santalumspecies vor, sondern das Holz wird von China und Indien importirt.

2) Fusanus acuminatus.

3) Die Holzart (a). Ursprung unbekannt. Stimmt in seiner anatomischen Construction weder mit Santalum noch mit Fusanus überein.

4) Santelholz von Venezuela (c). Ursprung unbekannt. Der Verfasser glaubt, dass der Baum, welcher dieses Holz liefert, nicht der natürlichen Ordnung der Santalaceae angehört.

In seinen Schlussfolgerungen sagt der Verfasser, dass der Name Santelholz als ein Collectivname für Drogen sehr verschiedener Abstammung zu betrachten sei. Auf die nähere anatomische Beschreibung, welche Petersen giebt, kann hier nicht näher eingegangen werden, sondern muss auf die sehr interessante, mit mehreren Zeichnungen versehene Originalarbeit verwiesen werden. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 757.*)

Verhalten von Atropin zu Quecksilberoxydulsalzen. — Anknüpfend an seine frühere Arbeit über das Verhalten des Quecksilberchlorids zu Atropin und an die Arbeit Flückiger's über denselben Gegenstand, widerlegt A. W. Gerrard die Beobachtung Flückiger's, dass Quecksilberchlorür durch Atropin nicht geschwärzt wird. Nach den Experimenten Gerrard's wird in der Kälte zwar das Quecksilberchlorür nicht geschwärzt, sofort dagegen beim Erwärmen. Die Bildung eines Doppelsalzes, wie beim Zusammentreffen von Quecksilberchlorid und Atropin findet hierbei jedoch nicht statt. Gerrard versuchte das genannte Verhalten zu einer Reaction auf Atropin brauchbar zu machen und empfiehlt hierfür das nachstehend beschriebene Verfahren: Man löst 0,208 g frisch gefällten Quecksilberoxyduls vorsichtig in so viel Salpetersäure, dass noch etwas Oxydul ungelöst bleibt. Nun verdünnt man mit 78 ccm Wasser und erhält auf diese Weise eine Lösung, welche etwa ein Drittel Procent salpetersaures Quecksilberoxydul enthält. Ferner bereitet man sich eine einprocentige Lösung von Atropin, indem man das reine Alkaloïd in einer Mischung von 20 Vol. Alkohol und 80 Vol. Wasser löst. Mischt man einige Tropfen der beiden Lösungen in einem Uhrglas, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, welcher auf weisser Unterlage noch bei weniger als 1 mg Atropin erscheint.

Will man die Probe in einem Reagensgläschen machen, so nimmt man von jeder der beiden Flüssigkeiten je 1 ccm. Der in der Lösung des Atropins vorhandene Alkohol ist ohne Einfluss auf das Experiment. (*Journ. Pharm. Transact. 1886, Seite 762.*)

Löslichkeit von Baryumsulfat in Brom- und Jodwasserstoffsäure. Arthur R. Haslam bemerkte, als er aus einer Lösung von Bromwasserstoff die verunreinigende Schwefelsäure durch Baryumcarbonat entfernen wollte, dass das Filtrat Baryumsulfat in Lösung hielt. Er bestimmte daher die Löslichkeit des Baryumsulfats in reiner Bromwasserstoffsäure (40 Procent HBr) und fand dieselbe zu 1 in 2500. Für Jodwasserstoffsäure war dieselbe 1 in 6000. (*Chem. News. — Chem. and Drugg. 1886, Nr. 308.*)

Entdeckung von Metallen im Trinkwasser. — A. J. Cooper hat den vergleichenden Werth verschiedener Reagentien auf Metalle besonders mit Rücksicht auf ihre Entdeckung im Trinkwasser bestimmt. Seine Resultate sind in nachfolgender Tafel wiedergegeben:

Metall	Reagens	1 Theil Metall wird entdeckt in
Kupfer	Ferrocyankalium	4,000,000 Theilen Wasser
-	Ammoniak	1,000,000 - -
-	Schwefelwasserstoff	4,150,000 - -
Zink	Schwefelammonium	2,500,000 - -
Arsenik	Schwefelwasserstoff	3,600,000 - -
Blei	Chromsaures Kali	4,000,000 - -
-	Schwefelwasserstoff	100,000,000 - -

Die Tiefe der Flüssigkeit, bei welcher die Färbungen beobachtet wurden, betrug etwa 4 Zoll, bei grösserer Tiefe waren die Färbungen noch weit schärfer. (*Journ. Chem. Soc. Febr. — Chem. Drugg. 1886, Nr. 311.*)

Giftige Eigenschaften des Sassafras. — Mehreren schon früher gemachten Beobachtungen über die Giftigkeit des Sassafras-Holzes fügt John Bart-

lett neue hinzu. Vor einiger Zeit wurde derselbe als Arzt zu einer Frau gerufen, welche eine Fehlgeburt hatte. Nach kurzen Fragen erklärte die Frau, dass sie Sassafrasthee genommen hätte und dass dieser Thee ein bei den Frauen allgemein bekanntes Abortivmittel sei. Ein ähnlicher Fall, wie der hier erwähnte, bei welchem die Frau starke Vergiftungserscheinungen hatte, kam ebenfalls in die Behandlung Bartletts. Derselbe erwähnt zugleich der Beobachtung Hill's (1884), welcher das Oleum sassafras als durchaus nicht unschädlich, sondern als stark, ja sogar toxisch wirkend fand. (*Drugg. Circul. 1886, Seite 60.*) Dr. *O. S.*

Temperaturveränderungen der Körper beim Wechsel des hygrometrischen Zustandes ihrer Umgebung hat Papasogli beobachtet und näher studirt. Dabei zeigte sich, dass die Temperatur der Körper sich im Allgemeinen etwas erhöht, wenn sie aus einer trockenen in eine feuchtere Atmosphäre gebracht werden. Der Grad dieser Erwärmung hängt ab von der Differenz des Feuchtigkeitsgrades der beiden in Betracht kommenden Umgebungen, von der ursprünglichen Temperatur, von dem Reflexionsvermögen und mitunter auch von einer etwaigen chemischen Wechselwirkung zwischen dem Körper und dem Wasserdampf. Im Zusammenhang damit findet bei Kienruss, sowie bei weissen Körpern die grössere, bei polirten edlen Metallen die kleinere Erwärmung bei dem erwähnten Umgebungswechsel statt. (*L'Orosi, Anno IX, 1886, p. 80.*)

Jodoformnachweis lässt sich in toxicologischen Fällen nach Vitali in einfachster Weise dadurch erbringen, dass man die betreffenden Eingeweidetheile in eine tubulirte Retorte bringt, mit destillirtem Wasser übergiesst, mit Weinsäure ansäuert und nun einen Dampfstrom durch das Gemenge leitet, welcher das Jodoform mit sich nimmt, um es theils in der Vorlage, theils in einer mit letzterer verbundenen sehr langen Glasröhre abzusetzen. (*Ann. Chim. e Farmacol. 1886, p. 113.*)

Amylnitrit kann nach Milani in folgender Weise hergestellt werden: Man entwickelt in einem passend construirten Gasentwicklungsapparat aus arseniger Säure und Salpetersäure einen gleichmässigen, ruhigen Strom von Salpetrigsäure und leitet diesen so lange durch 100 g Glycerin, welche sich in einem von Kältemischung umgebenen Glascylinder befinden, bis nicht nur eine blaugrüne Färbung, sondern auch eine starke emulsionsartige Trübung des Glycerins eingetreten ist, worauf man letzteres in einem Scheidetrichter der Ruhe überlässt, um nach eingetretener Klärung die untere, aus Trinitroglycerin bestehende Schicht abfliessen zu lassen und sei dann mit 200 g eines bei etwa 130° siedenden Amylalkohols gut zu mengen. — Abermals wird ein Scheidetrichter zur Aufnahme des Gemenges benutzt, die obere Schicht nach vollendeter Trennung des Gemenges mit verdünnter wässeriger Sodalösung behandelt, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, durch geschmolzenes Calciumnitrat entwässert und endlich durch Destillation zwischen 90 und 100° ein reines Amylnitrit erhalten. Die Bildungsreaction verläuft nach der Gleichung:

$$C^3H^5(ONO)^3 + 3C^5H^{11}.OH = C^3H^5(HO)^3 + 3C^5H^{11}.ONO.$$

(*Boll. Farm. p. Ann. Chim. e Farmacol. 1886, p. 99.*) Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Manuel des étudiants en Pharmacie par Dr. James. Chez Baillière et Fils. Paris 1886. — Es ist ein ganz eigenartiges und aus deutschen Verhältnissen heraus in seinem Werth und in seiner Bedeutung nicht leicht richtig zu beurtheilendes Werk, welches in zwei Octavbändchen von zusam-

men etwa 1200 Seiten hier vorliegt. Wenn wir einen deutschen Titel dafür zu erfinden hätten, so müsste er etwa lauten müssen: „Kurzes Handbuch und Repetitorium der Pharmacie und der pharmaceutischen Hülfswissenschaften mit Ausnahme von Chemie, Physik und Zoologie, bestimmt zur Vorbereitung auf das pharmaceutische Staatsexamen". Das Buch erhebt Anspruch darauf, von chemischer Analyse, Toxicologie, Pharmacologie, praktischer Mikrographie und Histologie der Pflanzen, botanischen Familien, Mineralogie, Hydrologie und Naturgeschichte der einfachen Drogen nicht mehr und nicht weniger zu bringen, als was ein Candidat der Pharmacie eben in Frankreich wissen muss. Wir müssen gestehen, dass uns beim Durchgehen des Inhaltes so recht deutlich der Unterschied vor die Seele getreten ist, welcher existirt zwischen einer Universitas litterarum hier und einer École de Pharmacie dort. Von den Ergebnissen wissenschaftlicher Forschung in den genannten Disciplinen wird soviel mitgetheilt, als zur erspriesslichen Ausübung der Arzneibereitung nöthig ist. Dabei soll es aber ganz unbezweifelt bleiben, dass der Verfasser den selbstgewählten Zweck, das selbstgesteckte Ziel vollkommen erreicht hat, und es mag leicht sein, dass man in Deutschland auch solche Bücher schreiben und benöthigen wird, wenn die Pharmacie durchweg an die technischen Hochschulen verwiesen sein wird, ein Gedanke, für den ja bedeutende Fachgelehrte heute den Boden vorbereiten.

Uebrigens ist das „Manual" klar und übersichtlich geschrieben und, wie die meisten französischen wissenschaftlichen Werke, frei von jeder Trockenheit des Styls. Auch fehlt es bei den geeigneten Stellen nicht an erläuternden Holzschnitten. Dr. *G. Vulpius.*

Revue der Fortschritte der Naturwissenschaften. Herausgegeben von Dr. Hermann J. Klein. Köln und Leipzig. Verlag von Eduard Heinrich Meyer. 1886. — Von dieser schon oft im Archiv besprochenen, trefflich redigirten Revue liegen Nr. 2 und 3 des 14. Bandes vor, von denen erstere die neuen Fortschritte und Entdeckungen im Gebiete der Astronomie, letztere die der Meteorologie bringt. Es sei darauf hingewiesen, dass der jährliche Abonnementspreis für alle 6 Bändchen der Revue nur 9 Mark beträgt, wofür der Leser in den Stand gesetzt wird, sich über alle Zweige der Naturwissenschaften einen allgemeinen Ueberblick verschaffen bezw. bewahren zu können.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Chemisch-technisches Repertorium. Uebersichtlich geordnete Mittheilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Literatur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobson. 1885. Erstes Halbjahr, zweite Hälfte. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin 1886. R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung. — Vierteljährlich erscheint ein Heft des Repertoriums. Das Inhalts-Verzeichniss des vorliegenden Heftes umfasst: Nahrungs- und Genussmittel, Papier, Photographie, Abfallstoffe — Desinfection — Gesundheitspflege, Seife, Zündrequisiten, Chemikalien, chemische Analyse, Apparate (Electrotechnik und Wärmetechnik) und in einem Anhange Geheimmittel, Verfälschungen u. s. w.

Untersuchungen der Gerbsäuren der Cortex adstringens Brasiliensis und Siliqua Bablah. Von F. Wilbuszowitcz. Separat-Abdruck aus der Pharmac. Zeitschrift für Russland. 1886.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 13. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Laboratorium der technischen Hochschule in Braunschweig.

Ueber die quantitative Bestimmung der Carbolsäure als Tribromphenol.

Von H. Beckurts.

Das erste auf einem streng wissenschaftlichen Principe beruhende Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Carbolsäure verdanken wir Landolt.[1] Es gründet sich auf die Bildung von im Wasser unlöslichen Tribromphenol beim Zusammentreffen von wässerigen Lösungen der Carbolsäure mit überschüssigem Bromwasser:

$$C^6H^5OH + Br^6 = 3HBr + C^6H^2Br^3OH.$$

Dass der von ihm hierbei erhaltene Niederschlag aus Tribromphenol bestand, schloss Landolt aus dem Gewichte desselben nach dem Sammeln, Auswaschen und Austrocknen über Schwefelsäure gegenüber der angewandten Menge der reinen Carbolsäure. Aus 94 Th. der letzteren erhielt er 326,5 und 328,1 Th. der Bromverbindung statt 331 Th., welche die Bildung von Tribromphenol verlangen.

E. Waller[2] hat die Landolt'sche Reaction in einer Form zur Anwendung gebracht, welche die immerhin umständliche Operation des Trocknens von Tribromphenol über Schwefelsäure überflüssig macht. Waller fügt zu der Lösung des Phenols eine gesättigte Alaunlösung in verdünnter Schwefelsäure und sodann Bromwasser von einem bestimmten Titer so lange, als eine auch beim Umschütteln in Folge eines geringen Ueberschusses an Brom nicht mehr verschwindende gelbe Färbung das Ende der Reaction, das ist die Ueberführung des Phenols in Tribromphenol anzeigt. Der Zusatz

1) Berichte d. d. chem. Ges. IV. 770.

2) Sanitarian 1873. 337; Chem. News 43. 152.

der schwefelsäurehaltigen Alaunlösung soll eine bessere Trennung des Tribromphenols von der Flüssigkeit bezwecken. Der Titer des Bromwassers wird mittelst einer Lösung von reinem Phenol in Wasser festgestellt. Die hierzu erforderliche Phenollösung soll sich Monate lang unverändert halten.

Auch W. F. Koppeschaar [1] verwandelte die Landolt'sche gewichtsanalytische Methode in eine maassanalytische. Abweichend von Waller lässt er die Phenollösung mit Bromwasser im Ueberschuss versetzen, der Mischung sodann Jodkaliumlösung hinzufügen, und die dem überschüssigen Brom äquivalente Menge des ausgeschiedenen Jods mittelst Natriumthiosulfat zurücktitriren. Aus der vom Phenol verbrauchten Menge Brom berechnet er nach der Zersetzungsgleichung:

$$C^6H^5OH + Br^6 = 3\,HBr + C^6H^2Br^3OH$$

die Quantität des vorhandenen Phenols.

Die Uebelstände, welche das Arbeiten mit starkem Bromwasser in Folge der Flüchtigkeit und des lästigen Geruches des Broms mit sich bringen, beseitigt Koppeschaar dadurch, dass er Brom in statu nascendi auf Phenol einwirken lässt. Die wässerige Bromlösung wird durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf ein Gemisch von Bromkalium und bromsaures Kalium, wie solches durch Einwirkung von Brom auf starke Kalilauge gemäss der Gleichung:

$$6\,KOH + 6\,Br = 5\,KBr + KBrO^3 + 3\,H^2O$$

entsteht, erhalten. Die beim Eindampfen der wässerigen Lösung erhaltene Salzmasse stellt ein Gemisch von 1 Mol. bromsaures Kalium und 5 Mol. Bromkalium dar; sie zerlegt sich in wässeriger Lösung durch Einwirkung von Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$5\,KBr + KBrO^3 + 3\,H^2SO^4 = 3\,K^2SO^4 + 3\,H^2O + 6\,Br.$$

Aus einer abgewogenen Menge des Salzgemisches erhält man mithin eine bestimmte Menge Brom. Durch eine nicht geringe Anzahl Analysen belegt Koppeschaar die Genauigkeit der von ihm ausgearbeiteten Methode.

Paul Degener [2] führt in ähnlicher Weise wie E. Waller die Titration des Phenols dadurch aus, dass er zu der Phenollösung unter fortwährendem Agitiren Bromwasser von bestimmtem Gehalt so lange fliessen lässt, bis die über dem in Flocken sich absetzenden Niederschlage stehende klare Flüssigkeit einen geringen

---

1) Zeitschr. f. anal. Chemie XV. 233.
2) Journ. f. pr. Chemie 1878, 17. 390.



Ueberschuss Brom durch gelbe Farbe oder Bläuung von Jodkaliumstärkepapier erkennen lässt. Etwa überschüssig zugesetztes Brom empfiehlt er mit einer Phenollösung zurückzutitriren oder mittelst Jodkalium zu bestimmen. Das ausgeschiedene Jod wird in dem letzteren Falle mittelst Natriumthiosulfat gemessen.

Die Koppeschaar'sche Methode ist ferner von E. Endemann[1] und F. Salomon[2] kritischen Besprechungen unterworfen worden. Im Jahre 1881 führte sodann K. Seubert[3] dieselbe weiter aus, namentlich dadurch, dass er das Zurücktitriren des Ueberschusses an Brom zu vermeiden suchte. Er empfiehlt durch Abwägen von Bromkalium und bromsauren Kalium in dem von der Zersetzungsgleichung:

$$5\,KBr + KBrO^3 + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,H^2O + 6\,Br$$

geforderten stöchiometrischen Verhältnisse Lösungen beider Salze herzustellen, welche nach der Mischung durch Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt werden. Und zwar erhält man durch Auflösen der Gewichte von 5 Mol. Bromkalium und 1 Mol. bromsauren Kalium in Centigr. abgewogen, zu 1 Liter Wasser $\left[\frac{593.9}{100} = 5{,}939\ KBr + \frac{166.66}{100} = 1{,}6666\ KBrO^3\right]$ $^1/_{100}$ und $^5/_{100}$ N.-Lösungen, von denen gleiche Raumtheile durch Säure zersetzt $^6/_{100}$ Atome Brom entwickeln, folglich $^1/_{100}$ Mol. Phenol oder 0,9378 g zu fällen vermögen. Seubert giebt zu einer Mischung von je 50 ccm einer Lösung von Bromkalium und bromsauren Kalium 5 ccm Schwefelsäure und aus einer Bürette so lange Carbolsäurelösung, als noch freies Brom vorhanden ist. Dieses giebt sich anfangs durch die gelbe Färbung zu erkennen, später durch die blaue Färbung von Jodzinkstärkepapier; sobald letzteres durch die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht mehr gebläut wird, ist kein ungebundenes Brom vorhanden. Die anzuwendenden Carbolsäurelösungen enthalten am besten 0,3 — 1 g Carbolsäure im Liter, weil bei schwächeren Lösungen die Niederschläge von Tribromphenol sich nur schlecht absetzen, und bei stärkeren Lösungen Versuchsfehler in Folge eines kleinen Ueberschusses an Phenollösung zu sehr ins Gewicht fallen. Je 50 ccm der beiden

---

1) Deutsch-Amer. Apotheker-Zeitung 5. 365
2) Repertoir d. anal. Chemie I. 127.
3) Archiv d. Pharm. (3) XVIII. 321.

Lösungen entwickeln 0,2394 g Brom, wodurch 0,0469 g Carbolsäure als Tribromphenol ausgefällt werden. Diese letztere Menge enthält die bis zur Bindung des Broms verbrauchten ccm der verdünnten Carbolsäurelösung.

Die Pharmacopoea germ. ed. alt. hat das Seubert'sche Verfahren zur Bestimmung des Phenolgehaltes der Acid. carbol. liquef. vorgeschrieben. In Folge davon ist dasselbe mehrfach Gegenstand der Besprechung, so z. B. von G. Vulpius,[1] O. Schlickum,[2] Jassoy,[3] Schack,[4] A. Koster[5] und Andern gewesen.

O. Schlickum[2] hat auf einige diesem Verfahren anhaftende Mängel aufmerksam gemacht. Er fand, dass beim Zufliessen der Carbolsäurelösung zu der im Becherglase befindlichen Bromlösung ansehnliche Quantitäten Brom verloren gehen, wodurch die Carbolsäurelösung stärker erscheint, als sie in Wirklichkeit ist. Bei Anwendung einer Stöpselflasche fand er den Verlust minder gross, immerhin wurde aber in Folge des Entweichens von gelblichen Bromdampf enthaltender Luft aus der Flasche beim Eingiessen der Carbolsäurelösung der Gehalt an Carbolsäure stets zu hoch gefunden. Auch bei Aenderung des Verfahrens in der Weise, dass der Mischung von Bromkalium- und bromsauren Kaliumlösung vor dem Zusatz der Schwefelsäure die grösste Menge der Carbolsäurelösung und nur der Rest derselben nach dem durch Schwefelsäure bewirkten Freiwerden des Broms hinzugefügt ward, sah Schlickum nicht jeden Verlust vermieden, so dass er zur Erlangung genauer Resultate die ursprünglich von Koppeschaar vorgeschlagene Umwandlung der Bromanalyse in eine Jodanalyse empfahl.

Bei zahlreichen Phenolbestimmungen, die von Studirenden im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, fielen auch mir die oft mit dem gleichen Phenol und den gleichen Bromlösungen erhaltenen wechselnden Resultate auf, und liess mich eine genauere Betrachtung dieser Methode erkennen, dass nicht allein dem Verdunsten von Brom die zu hohen Resultate zuzuschreiben seien. In einzelnen Fällen wurden so erheblich grössere Mengen Carbolsäure gefunden,

1) Pharm. Zeitung 1884, Nr. 93, p. 797; Arch. d. Pharm. (3) XXI. 186.
2) Pharm. Zeitung 1884, Nr. 46.
3) Archiv d. Pharm. (3) XXII. 613.
4) Pharm. Zeitung 1883, Nr. 86.
5) Pharm. Zeitung 1883, Nr. 45.



dass ich das Produkt der Einwirkung von Brom auf die Phenollösung, das Tribromphenol, einer nähern Untersuchung unterzog und fand, dass diesem Tribromphenolbrom ($C^6H^2Br^3OBr$) beigemengt war. Weitere Versuche lehrten nun, dass die Bildung von diesem Körper neben dem Verdunsten des Broms die Ursache sei, weshalb oft der Gehalt an Phenol zu hoch gefunden wird, denn die Bildung des Tribromphenols vollzieht sich gemäss der Gleichung:

$$C^6H^5OH + Br^6 = C^6H^2Br^3OH + 3HBr,$$

während zur Bildung von Tribromphenolbrom auf 1 Molekül Phenol 8 Atome Brom verbraucht werden:

$$C^6H^5OH + Br^8 = C^6H^2Br^3OBr + 4HBr.$$

Die Bildung des Triphenolbroms bei Einwirkung von gesättigtem Bromwasser im Ueberschuss auf wässerige Phenollösung hat R. Benedict[1] bereits nachgewiesen. Auch K. Seubert thut dieser Entdeckung Benedict's in seiner oben erwähnten Arbeit Erwähnung, und verurtheilt ,wegen Bildung des Tribromphenolbroms die gewichtsanalytische Bestimmung Landolt's. Einen durch diesen Körper bemerkten störenden Einfluss auf die von ihm ausgearbeitete Bestimmungsmethode hat er jedoch nicht erwähnt. Da nun bei dem Seubert'schen Verfahren die Phenollösung zu dem Bromwasser gefügt wird, somit stets Brom gegenüber dem Phenol im Ueberschuss ist, so darf man sich wundern, warum überhaupt nicht nur Tribromphenolbrom, sondern oft nur kleine Mengen desselben, häufig sogar nur Tribromphenol gebildet wird. Um die Ursache dieser Erscheinung und die diesem Verfahren zu Grunde liegende Reaction aufzuklären, habe ich eine Anzahl Versuche unternommen. Zunächst schien es mir angezeigt, die Versuche von Benedict zu wiederholen.

Fügt man zu einer wässerigen Lösung von Carbolsäure Bromwasser, so verschwindet das Brom zunächst ohne eine sichtbare Veränderung in der Flüssigkeit hervorzurufen. Sodann entsteht ein Niederschlag, der beim Umschütteln wieder verschwindet, und erst bei grösserem Zusatz von Brom entsteht ein rein weisser, später ein gelblich weisser Niederschlag. Anfangs entstehen lösliche Bromphenole, dann unlösliches weisses Tribromphenol, später Tribromphenolbrom. Eine Lösung von 2 g Phenol zu einem Liter Wasser wurde mit einem grossen Ueberschuss Bromwasser ohne Umschütteln

1) Annal. Chem. 199, 127.

versetzt. Der entstandene flockige Niederschlag wurde gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und aus Chloroform umkrystallisirt. Die erhaltenen citronengelben Krystalle besassen die Zusammensetzung des Tribromphenolbroms $C^6H^2Br^3OBr$. Sm. 118°. Alsdann wurde umgekehrt gesättigtes Bromwasser mit Phenollösung versetzt, so dass Brom im Ueberschuss blieb. Der entstandene gelbe flockige Niederschlag bestand aus Tribromphenolbrom mit wenig Tribromphenol. Geringer war die Menge des gebildeten Tribromphenolbroms, als schwächeres Bromwasser und Phenollösung unter kräftigem Umschütteln vereinigt wurden. Eine gleiche Zusammensetzung besass auch der Niederschlag, als Phenollösung nur mit einem geringen Ueberschuss Bromwassers versetzt wurde. Je grösser der Ueberschuss an Bromwasser gegenüber der vorhandenen Menge Carbolsäure und je schneller beide Flüssigkeiten unter Vermeidung von Umschütteln vermischt werden, desto vollständiger war die Umwandlung des Phenols in Tribromphenolbrom.

Nunmehr wurden zur Prüfung der analytischen Methode die folgenden quantitativen Versuche angestellt:

I. Bromwasser von verschiedenem aber immer bestimmtem Gehalte an Brom, erhalten durch Auflösen von Brom in Wasser, wurde mit wässeriger Phenollösung (1 : 1000) so lange versetzt, als ein Tropfen der filtrirten Mischung Jodzinkstärkepapier nicht mehr blau färbte.

II. Dasselbe Bromwasser wurde mit $^1/_{20}$ seines Volumens concentrirter reiner Schwefelsäure oder Salzsäure und darauf mit Phenollösung bis zum Verschwinden der Reaction auf freies Brom titrirt.

III. Bromwasser, erhalten durch Zersetzung einer Mischung der Lösungen von Bromkalium und bromsauren Kalium mittelst Schwefelsäure, wurde sofort nach dem Zusatz der Schwefelsäure warm mit Phenollösung titrirt.

IV. Dasselbe Bromwasser wurde bis zum Verschwinden des überschüssigen Broms kalt mit Phenollösung titrirt.

Bei den einzelnen Versuchen wurden die Phenollösungen der Bromlösung in einzelnen Fällen rasch, bei andern langsam unter Umschütteln nach jedesmaligem Zusatz zugefügt.

Die Versuche gaben nun das folgende Resultat:

1) Bei Anwendung von Bromwasser, welches durch Schütteln von Brom mit Wasser hergestellt ist, bildete sich neben geringen Mengen von Tribromphenol stets Tribromphenolbrom, oft nur Tribromphenolbrom.

Die Menge des sich bildenden Tribromphenolbroms schwankt, sie scheint abhängig zu sein von der Stärke des Bromwassers, der Phenollösung und der Art und Weise, wie die Phenollösung dem Bromwasser hinzugefügt wird.

100 ccm Bromwasser (0,088 g Brom enthaltend) verbrauchten 11,3 ccm Phenollösung (1,1785 Phenol. absol. in 1000 ccm), entsprechend
1,53 Phenol in 1000 ccm bei Annahme der Bildung von Tribromphenol,
1,14 - - - - - - - - - Tribromphenolbrom.

100 ccm Bromwasser (0,176 g Brom enthaltend) verbrauchten 23,4 ccm Phenollösung (1,1785 Phenol. absol. in 1000 ccm), entsprechend
1,47 Phenol in 1000 ccm bei Annahme der Bildung von Tribromphenol,
1,102 - - - - - - - - - Tribromphenolbrom.

100 ccm Bromwasser (0,432 g Brom enthaltend) verbrauchten 57,6 der Phenollösung entsprechend 1,47 Phenol in 1000 ccm bei Annahme der Bildung von Tribromphenol oder 1,101 g bei Annahme der Bildung von Tribromphenolbrom.

Von einer 1,1895 Carbolsäure in 1000 ccm enthaltenden wässerigen Lösung wurden zur völligen Bindung des Broms in 100 ccm Bromwasser (0,2216 g Brom enthaltend) verbraucht. 27 ccm, entsprechend
1,56 Phenol bei Annahme der Bildung von Tribromphenol
und 1,20 - - - - - - Tribromphenolbrom.

Der Niederschlag war rein gelb, schmolz bei 118°, färbte sich auf Zusatz von Jodkaliumlösung braun und bestand aus reinem Tribromphenolbrom.

2) Fügt man aber die Phenollösung zu dem mit concentrirter Schwefelsäure vermischten Bromwasser, so bilden sich neben Tribromphenol nur sehr geringe Mengen des Tribromphenolbroms.

Von einer 1,1895 g Phenol im Liter enthaltenden Lösung wurden zur Bindung des Broms in einer warmen Mischung von 100 ccm Bromwasser (0,2216 Br) und 5 ccm H^2SO^4 36 ccm verbraucht, entsprechend (bei Annahme der Bildung von Tribromphenol) 1,2 g Phenol in 1000 ccm. Die Mischung war rein weiss und enthielt nur wenig Tribromphenolbrom.

Von einer 1,1785 Phenol in 1000 ccm enthaltenden Lösung wurden zur Bindung des Broms in einem Gemische von 100 ccm 0,176 g Brom enthaltenden Bromwasser und 5 ccm Schwefelsäure verbraucht 27 ccm,

entsprechend 1,27 g Phenol in 1000 ccm. Dasselbe ist der Fall, wenn man Phenollösung der durch Zersetzen von Bromkalium und bromsaurer Kaliumlösung mittelst Schwefelsäure erhaltenen Bromlösung hinzufügt, so lange die Flüssigkeit in Folge des Säurezusatzes warm ist, während, wenn man mit dem Phenolzusatz bis zur eingetretenen Abkühlung wartet, mehr Tribromphenolbrom gebildet wird.

Die freie Säure scheint namentlich in der Wärme die Bildung des Tribromphenolbroms zu verhindern. Aus diesem Grunde ist möglicher Weise in sehr concentrirter Lösung von Brom die Menge des sich bildenden Tribromphenolbroms geringer, weil die sich bildende Bromwasserstoffsäure in der concentrirten Lösung zersetzend auf dasselbe einwirkt.

50 ccm Liq. Kal. brom., 50 ccm Liq. Kal. bromat. wurden mit 5 ccm H^2SO^4 und nach dem Erkalten mit einer wässerigen Lösung von Phenol. absol. (1 : 1000) versetzt, bis Jodzinkstärkepapier freies Brom nicht mehr anzeigte.

Es wurden verbraucht 31,1 ccm Carbollösung = 1,51 Phenol in 1000 ccm bei der Annahme der Bildung von Tribromphenol. Der Niederschlag war gelb gefärbt, schmolz zwischen 110—120° und färbte sich mit Jodkaliumlösung braun.

Von derselben Phenollösung wurden in einem zweiten Versuche 30,5 ccm verbraucht, welche 1,48 g Phenol entsprechen, falls nur Tribromphenol gebildet wäre.

Von einer Lösung von 1 g Acid. carbol. in 1000 g Wasser wurden für die warmen Mischungen von je 50 ccm Liq. Kal. brom. und Liq. Kal. bromat. mit 5 ccm H^2SO^4 46,5 ccm, und für die erkaltete Mischung 36 ccm verbraucht, entsprechend 1,008 und 1,302 g Phenol in 1000 ccm.

Von einer Lösung von 1,1895 Phenol. abs. in 1000 ccm Flüssigkeit wurde zur vollen Bindung des in einer Mischung aus 50 ccm Liq. Kal. brom. und 50 ccm Liq. Kal. bromat. mit 5 ccm H^2SO^4 freigemachten Broms verbraucht:

a. in der Kälte	34,5	=	1,35 g Phenol,
b. in der Wärme	39,5	=	1,21 - -
	38,5	=	1,187 - -

in 1000 ccm bei Annahme der Bildung von Tribromphenol.

Durch diese Versuche ist die Erklärung gegeben, warum bei Einwirkung von Phenollösungen auf überschüssig vorhandenes Brom bei Befolgung der Vorschrift der Pharmakopöe wenigstens annähernd

richtige Resultate erhalten wurden. Die vorhandene Säure hält die Bildung von grösseren Mengen Tribromphenolbroms zurück, vermag aber vollständig deren Entstehen nicht auszuschliessen. Das Vorhandensein von Tribromphenolbrom in dem Niederschlage giebt sich zu erkennen durch die blaue Färbung, welche derselbe Jodzinkstärkepapier ertheilt. Reines Tribromphenol färbt Jodzinkstärkepapier nicht. Aus diesem Grunde und in Folge der Flüchtigkeit von Brom muss man auf genaue Resultate verzichten. Völlig unbrauchbar ist aber die Methode, sobald man an Stelle der von Seubert vorgeschriebenen Bromlösung Bromwasser ohne Säure verwendet. Den Zusatz der Phenollösungen so weit auszudehnen, bis auch der in der Mischung entstehende Niederschlag Jodzinkstärkepapier nicht mehr bläut, ist unmöglich, weil das anfangs gebildete Tribromphenolbrom auch durch Phenollösung gar nicht oder nur langsam gemäss der Gleichung:

$$3\,C^6H^2Br^3OBr + C^6H^5OH = 3\,HBr + 4\,C^6H^2Br^3OH$$

zersetzt wird.

Unter diesen Umständen mussten die genauen Resultate Wunder nehmen, welche bei Befolgung der Methode Koppeschaar's (s. oben) von mir und Anderen erhalten sind. Bei einer grossen Anzahl Versuche erhielt ich z. B. die folgenden Resultate:

Vorhanden:	Gefunden:
1,1895 Phenol. absol. in 1 Liter	1,1901
	1,1830
	1,1870

Das auch hier zunächst ausschliesslich oder bei Anwesenheit von Schwefelsäure geringe Mengen Tribromphenolbrom entstehen, ist wohl jetzt als selbstverständlich anzunehmen. Dasselbe wird aber bei Umwandlung der Bromanalyse in eine Jodanalyse (durch Jodkalium) gemäss der Gleichung:

$$C^6H^2Br^3OBr + 2\,KJ = C^6H^2Br^3OK + KBr + J^2$$

zersetzt, es scheiden sich zwei Atome Jod, welche zwei Atomen Brom äquivalent sind, aus. Diese werden durch Natriumthiosulfat zurückgemessen, so dass überhaupt nur 6, nicht 8 Atome Brom auf 1 Molekül Phenol gebraucht sind. Der Zusatz des Jodkaliums hat hier also eine weit umfangreichere Bedeutung, als ihr Koppeschaar und auch andere Autoren vindiciren, die durch dasselbe nur das weniger leicht erkennbare Brom durch Jod, welches gegen Stärkelösung so empfindlich ist, substituiren wollten.

Auch dieses Verhalten des Tribromphenolbroms und dessen Bedeutung für die Koppeschaar'sche Bestimmungsmethode haben bereits Carl Weinreb und Simon Bondi[1] erkannt, auf deren Arbeit ich durch das Referat in der Pharmaceut. Zeitung Nr. 13 von diesem Jahre aufmerksam gemacht wurde, und dem ich selbstverständlich bezüglich dieser Reaction die Priorität einräume.

Zweckmässig kehrt man deshalb bei der Titration des Phenols mit Brom zu dem ursprünglich von Koppeschaar angegebenen Verfahren zurück. Dasselbe ist mit Hülfe der von Seubert vorgeschlagenen $^1/_{100}$ N.-Bromkaliumlösung (5,939 g KBr im Liter enthaltend), $^1/_{500}$ N.-Kaliumbromatlösung (1,6666 $KBrO^3$ im Liter enthaltend) und ferner $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung und einer Jodkaliumlösung, welche 125 g Jodkalium im Liter enthält, leicht ausführbar.

In eine mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehene Flasche bringt man ca. 25 — 35 ccm der Phenollösung (1:1000), je 50 ccm der vol. Kaliumbromid- und Kaliumbromatlösung und 5 ccm concentrirte Schwefelsäure und schüttelt kräftig um. Anfangs merkt man keine Aenderung, erst allmählich entsteht eine Opalisation, die unter Abscheidung von Tribromphenol und Tribromphenolbrom bald zunimmt, der Ueberschuss an Brom wird erst nach mehreren Minuten durch Eintritt der gelben Farbe sichtbar. Nach ca. 10 — 15 Minuten öffnet man die Flasche, fügt 10 ccm der oben erwähnten Jodkaliumlösung hinzu und titrirt nach einigen Minuten das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung zurück.

Die Berechnung ist eine einfache:

Aus einer Mischung von je 50 ccm der bromsauren Kalium- und Bromkaliumlösung macht Schwefelsäure 0,2392 Brom frei, welche 0,0469 Phenol als Tribromphenol binden.

1 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung ist gleich 0,008 Brom, welche 0,00156 Phenol zu Tribromphenol zu binden vermögen. Subtrahirt man nun für jeden ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung, welche zur Bindung des durch Brom freigemachten Jods verbraucht ist, 0,00156 von 0,0469, so erhält man die Menge Phenol, welche in den angewandten ccm Phenollösung enthalten gewesen ist.

Versuch:

Es wurden zunächst 30 ccm einer Carbolsäurelösung, welche 1,1895 g Phenol. abs. im Liter enthielt, mit je 50 ccm der vol.

1) Monatshefte für Chemie 1885, p. 506.

Lösungen des Bromkaliums und bromsauren Kaliums gemischt, sofort 5 ccm Schwefelsäure, und nach 10 Minuten 10 ccm Jodkaliumlösung hinzugefügt. Zur Bindung des freigewordenen Jods wurden 7,15 $^1/_{10}$ Thiosulfatlösung, welche 0,011154 Phenol entsprechen, verbraucht.

In 30 ccm sind mithin 0,04690
— 0,01115
= 0,03575 Phenol, im Liter 1,191 Phenol enthalten. (1,1895 waren vorhanden).

Nachdem in dem Vorhergehenden gezeigt ist, in welcher Weise sich die Einwirkung von Brom auf Carbolsäure vollzieht, sobald ersteres im Ueberschuss vorhanden ist, und warum die Phenolbestimmung mittelst Brom in der zuletzt geschilderten Form ausgeführt werden muss, soll mit einigen Worten der Waller'schen und der dieser ähnlichen Methode von Degener gedacht werden. Dass Waller bei Zusatz einer Bromlösung zu der Phenollösung, bis die gelbe Färbung des Broms die volle Umwandlung sämmtlichen Phenols in Tribromphenol anzeigt, einigermaassen stimmende Analysen erhalten hat, liegt an dem Zusatz der gesättigten Alaunlösung in Schwefelsäure zu der Phenollösung, welche das bessere Absetzen des Tribromphenols erleichtern sollte, in Wirklichkeit aber auch die Bildung von Tribromphenolbrom verhinderte. Degener erhielt nur deshalb richtige Resultate, weil er bei der Titration mit Bromlösung, bis momentan ein Ueberschuss an Brom die vollständige Ueberführung des Phenols in Tribromphenol anzeigte, wie besonders betont wird, unter fortwährendem Umrühren der Phenollösung Brom hinzufliessen liess. Dabei ballt sich das zuerst gebildete Tribromphenol zusammen und wird der Einwirkung einer weiteren Menge Broms behufs Ueberführung in Tribromphenolbrom unzugänglicher. Wie leicht diese Verhältnisse aber sich ändern und doch kleine Mengen Tribromphenolbroms entstehen können, liegt nach dem von mir Gesagten auf der Hand. Deshalb und auch wegen der Unbeständigkeit des Bromwassers sind beide Methoden nicht zu empfehlen.

Uebrigens lässt sich der Ueberschuss an Brom, welcher schon zur Bildung von Tribromphenolbrom gedient hat, nicht mit Phenollösung, wie Degener meint, zurücktitriren.

In welchen Fällen ist nun die Bestimmung der Carbolsäure als Tribromphenol ausführbar?

Meines Erachtens ist dieses in allen solchen Fällen möglich, wo wässerige Lösungen von reiner Carbolsäure oder Gemische anderer Substanzen mit solchen vorliegen, aus denen die Carbolsäure leicht, beispielsweise durch Destillation oder Extraction in reinem Zustande isolirt werden kann. Ich rechne hierzu die Bestimmung der Carbolsäure in der officinellen Acid. carbol. liquif., Aqua carbolisat., in Verbandstoffen und bei Vergiftungen. Nicht aber ist die Bestimmung als Tribromphenol ausführbar, wenn es sich um Bestimmungen von Carbolsäure in solchen Gemischen handelt, welche neben der Carbolsäure andere Phenole, namentlich Kresole enthalten. Deshalb ist die Methode für rohe Carbolsäure, deren Werth durch die Menge der in ihr vorkommenden Phenole bedingt wird, nicht anwendbar, denn die allgemein verbreitete Annahme, dass Brom auf die Kresole in analoger Weise wie auf Phenol einwirkt, ist eine irrige.

Die Bestimmung der Carbolsäure in wässerigen Carbollösungen, wenn diese als solche vorliegen, oder aus Verbandstoffen durch Extraction, oder in toxicologischen Fällen durch Destillation erhalten werden, bedarf nach den obigen Erörterungen keines Zusatzes mehr, nur sorge man, dass 0,3 — 1 procentige Lösungen der Säure Verwendung finden.

Herr Dr. Sartori hat an den dieser Arbeit zu Grunde liegenden Versuchen wesentlichen Antheil genommen.

Ueber die Bestimmung des Phenols in der rohen Carbolsäure.

Von H. Beckurts.

Die auch von der Pharmacopoea germ. ed. II recipirte Methode der Werthbestimmung der rohen Carbolsäure besteht bekanntlich darin, dass man ein bekanntes Volumen Carbolsäure in einer calibrirten Röhre mit einer verdünnten Natronlauge einige Zeit schüttelt und nachher das Volumen der ungelöst bleibenden Kohlenwasserstoffe abliest. Bei dieser ursprünglich von Crookes vorgeschlagenen Prüfungsmethode verwandelt sich das Phenol in das in Wasser lösliche Phenolnatrium,

$$C^6H^5OH + NaOH = H^2O + C^6H^5ONa,$$

während die Kohlenwasserstoffe, wenigstens bei Anwendung verdünnter Natronlauge, unlöslich bleiben. In concentrirten alkalischen

Flüssigkeiten lösen sich auch die Kohlenwasserstoffe — die sogenannten neutralen Oele — auf, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die durch Schütteln von roher Carbolsäure mit starker Natronlauge erhaltene Lösung von Phenolnatrium mit Wasser verdünnt. Die entstehende Trübung findet in Folge Abscheidung von Kohlenwasserstoffen statt.

Durch Ablesen des in Natronlauge unlöslichen Volumens erfährt man nur den Grad der Reinigung von den oben erwähnten sogenannten Neutral-Oelen, nicht aber auch den Gehalt an Phenolen, welcher eigentlich nur den Werth der Carbolsäure bedingt. Da nämlich die Carbolsäure beträchtliche Mengen (ca. 33 Procent) Wasser ohne Trübung aufzunehmen vermag und diese beim Schütteln mit Natronlauge gleich dem Phenol in die alkalische Lösung übergehen, so kann die Zunahme des Volumens dieser Flüssigkeit keinen Maassstab für den Gehalt der rohen Carbolsäure an Phenolen abgeben. Weiterhin wendet man gegen diese Methode ein, dass es oft schwer hält, die Säule der meist dunkel gefärbten Kohlenwasserstoffe genau abzumessen, und dass bisweilen diese sich nur schwer selbst beim Einstellen in warmes Wasser von der Phenolnatrium enthaltenden Lösung trennen.

Diese Verhältnisse sind Veranlassung zur Ausarbeitung anderer angeblich brauchbarerer Bestimmungsmethoden gewesen.

Die von Schödler[1] und später von Nietsch[2] empfohlene Methode, welche auf der Umwandlung der Carbolsäure in Sulfocarbolsäure beruht, ist, weil zu umständlich, für unsere Zwecke nicht brauchbar. Auch die Methode von Leube,[3] welche auf dem Vergleiche der blauvioletten Färbung beruht, welche verschieden starke Lösungen von Carbolsäure mit Eisenchlorid geben, ist für diesen Zweck nicht geeignet, weil die rohe Carbolsäure neben dem Phenol (C^6H^5OH) auch Homologe desselben enthält.

1876 brachte F. W. Koppeschaar[4] seine bereits (p. 562) ausführlich beschriebene Brommethode zur Werthbestimmung der rohen

1) Pharmac. Centralhalle 13. 225.

2) Annalen Chem. Pharm. 49. 587.

3) Prüfung roher Carbolsäure von Dr. G. Leube jun. Wittstein's Vierteljahrsschr. für praktische Pharmacie XX. 574; Dingler's Polytechn. Journal 202. 309.

4) Maassanalytische Bestimmung des Phenols von Dr. W. F. Koppeschaar, Zeitschr. für anal. Chemie XV. 232.

Carbolsäure in Vorschlag. Er empfiehlt eine abgewogene Menge Carbolsäure, deren Grösse sich nach dem Gehalt der Säure an Phenolen richtet, mit warmem Wasser zu einem Liter zu verdünnen; nach dem Abkühlen sollen die braun gefärbten theerigen Substanzen an den Wandungen des Kolbens fest anhaften, so dass man in den meisten Fällen nach dem Verdünnen auf genau 1 l eine bestimmte Menge der Flüssigkeit klar und farblos ohne zu filtriren abpipettiren kann. In dieser eventuell filtrirten Flüssigkeit bestimmte Koppeschaar auf die angegebene Weise mittelst Bromwasser den Gehalt an Carbolsäure und berechnete daraus den Procentgehalt der rohen Carbolsäure an Phenol.

Der Umstand, dass die rohe Carbolsäure neben Phenol auch kleine Quantitäten Kresole und andere Homologe des Phenols enthält, welche auch in Wasser löslich sind und durch Einwirkung von Brom in Bromsubstitute übergehen, scheint für Koppeschaar nicht erheblich genug, um die Resultate der Methode zu beeinträchtigen, weil die Prüfung der rohen Carbolsäure meistens ausgeführt wird, um den Werth derselben zum Desinficiren zu ermitteln und die verschiedenen Kresole etc. wahrscheinlich die gleiche Wirkung ausüben, wie Phenol und man den Werth der Carbolsäure in Procenten Phenol ausdrückt.

Auch F. Salomon[1] empfiehlt die Koppeschaar'sche Methode zur Prüfung der rohen Carbolsäure und glaubt aus den von Koppeschaar angeführten Gründen, dass die durch einen Gehalt an Kresolen etc. hervorgerufene Fehlerquelle nicht von grosser Bedeutung sei. Nach E. Endemann[2] entfernt Wasser das Phenol nicht vollständig aus den Oelen, indem sich die Phenole zwischen Wasser und Oelen im Verhältniss ihrer Löslichkeit in beiden Lösungsmitteln und im Verhältnisse der relativen Quantität, in welcher beide vorhanden sind, vertheilen. Da die Phenole in den Oelen bedeutend löslicher sind, als in Wasser, so sei selbst ein sehr grosser Ueberschuss des letzteren nicht im Stande, das Phenol vollständig der Carbolsäure zu entziehen. Ferner sei die durch einen Gehalt an Kresolen entstehende Fehlerquelle nicht zu unterschätzen, weil diese weniger Brom aufnehmen, indem sie in Tribromkresole übergingen.

1) Die quantitativen Methoden zur Bestimmung des Phenols von F. Salomon, Repertor. f. analytische Chemie I. 197.

2) Bemerkungen zu Koppeschaar's Bestimmung des Phenols von E. Endemann, D.-Amer. Apothekerzeitung 5. 365.

Da aber den höhern Phenolen keine geringere desinficirende Kraft zukommt, als dem Phenol, so könne ein verminderter Verbrauch an Brom unter diesen Umständen kein Maass für die Desinfectionsfähigkeit abgeben. G. Vulpius[1] betont, dass durch die Schüttelprobe mit Natronlauge nur der Grad der Reinigung von Kohlenwasserstoffen und Harzen, keineswegs auch der Phenolgehalt bestimmt würde, welcher bei Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen durch Wasser erheblich herabgedrückt werden könnte. Er empfiehlt zum Nachweis einer stattgehabten groben Verfälschung durch Verdünnung mit Wasser die Mischung der Carbolsäure mit Oel. Eine wasserfreie oder nur wenige Procente Wasser enthaltende Carbolsäure nimmt ihr vielfaches eigenes Volumen betragende Mengen Olivenöl ohne Trübung auf. Je mehr Wasser die Carbolsäure enthält, um so geringer ist jener Oelzusatz, welcher ohne Trübung vertragen wird. Vier Volumina einer Carbolsäure, welche nicht viel über 10 Procent Wasser enthält, mischen sich mit dem gleichen Volumen Oel ohne Trübung, während ein weiteres Volumen Oel Trübung verursacht. Enthält die Säure mehr Wasser, so tritt schon bei einem geringeren Oelzusatz Trübung ein. Er hält eine Säure dann für unverdächtig als der Verdünnung mit Wasser, wenn bei deren Mischung mit einem gleichen Volumen Olivenöl eine klare Mischung entsteht.

O. Bach[2] empfiehlt 50 ccm der rohen Carbolsäure zu destilliren, bis sich feste Kohlenwasserstoffe in der Kühlröhre abzuscheiden beginnen, das Destillat in einer Glashahnbürette aufzufangen, in welcher sich 25 ccm gesättigte Kochsalzlösung befinden. Aus der Volumzunahme dieser durch das Destillat erfährt man den Gehalt der destillirten Säure an Wasser. Um die Phenole quantitativ zu bestimmen, schüttelt man die über der Kochsalzlösung befindliche Oelschicht nach Entfernung der ersteren mit Natronlauge und erfährt aus der Verminderung des Volumens der ersteren den Gehalt an Phenolen, welcher auf Procente umzurechnen ist.

Neuerdings machte Julius Tóth[3] einige Mittheilungen zu der Anwendung der Methode Koppeschaar's bei der Prüfung der rohen Carbolsäure. Er fand, dass die Trennung des Phenols von den

---

1) Zur Prüfung der Carbolsäure von G. Vulpius. Pharmaceut. Zeitung 1884, p. 551.

2) Prüfung der Carbolsäure auf ihren Handelswerth von Dr. O. Bach. Chem. Zeit. 1882, 989.

3) Zeitschrift für analyt. Chemie 1886, Heft 2.

theerigen Bestandtheilen der Carbolsäure eine langwierige Arbeit sei, wenn sie eine vollständige sein solle und empfahl deshalb, 20 ccm der rohen Säure mit dem gleichen Volumen Kalilauge vom spec. Gew. 1,25 — 1,30 zu versetzen, das Gemisch eine halbe Stunde stehen zu lassen und dann mit Wasser auf $^1/_4$ l zu verdünnen. Dabei scheiden sich alle theerigen Substanzen aus und werden durch Filtriren getrennt, mit Wasser sodann ausgewaschen, bis das Waschwasser keine alkalische Reaction mehr zeigt. Das Filtrat und Waschwasser ward mit Salzsäure angesäuert und mit Wasser auf 3 l verdünnt. Diese Lösung wird nach der Methode von Koppeschaar titrirt.

Da unter den Bestimmungsmethoden der Carbolsäuse die Koppeschaar'sche allein auf streng wissenschaftlicher Basis beruht, und wie früher beschriebene Versuche lehren, genaue Resultate zu geben im Stande ist, so wurde die Brauchbarkeit dieser für den genannten Zweck zunächst geprüft und gefunden, dass die Phenole sich von den theerigen Substanzen wohl durch Wasser vollständig trennen lassen, dass diese Operation aber, wie weitere Versuche lehrten, sehr erleichtert wird, wenn man nach dem Vorschlage von Tóth die Phenole zunächst in Natriumphenylate überführt. Trotz der leicht ausführbaren Isolirung der Phenole in reinem Zustande ist die Koppeschaar'sche Methode aber dennoch völlig unbrauchbar zur Werthbestimmung der rohen Carbolsäure, und zwar in Folge des Gehaltes dieser Säure an oft namhaften Mengen von Kresolen und anderen Homologen des Phenols, an welchen namentlich die hochgradige, von der Pharmakopöe vorgeschriebene Carbolsäure des Handels sehr reich zu sein scheint. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der sogenannten 100 procentigen rohen Carbolsäure des Handels absichtlich Kresole und deren Homologe, für welche nicht genügend Verwendung existirt, in grösserer Menge beigemischt werden.

Das Verhalten der Kresole und seiner Homologen gegenüber dem Brom ist zur Zeit noch so gut wie gar nicht studirt. Die Annahme, dass sich hier bei dem Tribromphenol analog zusammengesetzte (homologe) beständige Verbindungen bilden, ist eine irrige, vielmehr entstehen, so weit einige von mir ausgeführte vorläufige Versuche schon einen Schluss zu ziehen gestatten, aus den drei isomeren Kresolen neben Tribromkresolbrom, einer sehr unbeständigen Verbindung, in Wasser lösliche, bromärmere Verbindungen, welche durch

Jodkalium unter Abscheidung von Jod zersetzt werden und in Folge dessen auch Jodzinkstärkepapier blau färben. Die Folge davon ist, dass in Gemengen von Carbolsäure und Kresolen der Gehalt an Phenol bei Anwendung der Koppeschaar'schen Methode stets viel erheblicher zu niedrig gefunden wird, als das ungleiche Molekulargewicht des Phenols und Kresols bedingt, weil bei der Umwandlung der Bromanalyse in eine Jodanalyse den gebromten Kresolen Brom entzogen wird, und das dadurch eliminirte Jod auf Kosten überschüssigen, nicht gebundenen Broms gesetzt wird. Wendet man aber die Brommethode in der Modification von Seubert an, so ist die Methode erst recht unbrauchbar, weil Jodzinkstärkepapier auch dann noch gebläut wird, wenn alles Brom durch die Phenole bereits gebunden ist, und zwar durch die in Wasser gelösten Bromkresole.

Zum Beweise dieser Angaben sollen hier einige Versuche beschrieben werden, welche ich mit reinem Para- und Orthokresol anstellte.[1]

1) 30 ccm einer Lösung von Orthokresol (1 : 1000) wurden nach Koppeschaar mit je 50 ccm $^{1}/_{100}$ N.-Kaliumbromid- und $^{5}/_{100}$ N.-Kaliumbromatlösung und 5 ccm Schwefelsäure gemischt und nach Verlauf von zehn Minuten mit Jodkaliumlösung und darauf $^{1}/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung bis zur Bindung des ausgeschiedenen Jods versetzt, wozu 14,7 ccm verbraucht wurden. Mithin waren 0,1216 g Brom von der in 30 ccm enthaltenen Menge Kresol gebunden, woraus sich bei Annahme der Bildung von Tribromkresol ein Gehalt von 0,0273 g Kresol in 30 ccm oder 0,9 g in 1000 ccm berechnet.

Gefunden wurden also nur 90 Procent des vorhandenen Orthokresols.

In Procenten Phenol ausgedrückt, würden sich aus der verbrauchten Menge Brom aber nur 79,3 Procent Phenol berechnen.

2) 30 ccm einer Lösung Parakresol, welche 1,07 im Liter enthielt, verbrauchten unter den bei dem Orthokresol angegebenen Bedingungen 16,3 ccm $^{1}/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung = 0,1304 g Brom. Zieht man diese von der Gesammtmenge Brom (0,2392) ab, so ergiebt sich, dass 0,1088 g Brom von der in 30 ccm enthaltenen Menge Kresol gebunden sind.

---

1) Weitere Mittheilungen über das Verhalten der Kresole gegen Brom behalte ich mir für eine spätere Mittheilung vor.

Daraus berechnet sich bei Annahme der Bildung von Tribromkresol ein Gehalt von 0,816 g in 1000 ccm, entsprechend 76,2 Procent des vorhandenen Kresols.

In Procente Phenol umgerechnet, würde die verbrauchte Menge Brom 70,1 Procent Phenol entsprechen.

3) Lösungen von Ortho- und Parakresol der unter 1 und 2 erwähnten Concentration wurden nach dem von Seubert angegebenen Verfahren unter Vermeidung des Zurücktitrirens von überschüssigem Brom untersucht. Von der Lösung des Orthokresols wurden 99 ccm, von der des Parakresols 75 ccm, bis Jodkaliumstärkepapier nicht mehr gebläut wurde, verbraucht. Daraus berechnet sich statt 100 Procent 54,3 und 66,7 Procent Kresol bei Annahme der Bildung von Tribromkresol.

Ein ganz gleiches Verhalten gegen Brom zeigten auch die von mir aus rohen Carbolsäuren isolirten Phenole.

Eine mir vorliegende, sogenannte 100 procentige Carbolsäure bildete eine klare, schwach roth gefärbte ölige Flüssigkeit, welche am Lichte sich rasch dunkler färbte. Sie war wasserfrei, in Natronlauge fast klar, in Wasser aber nur schwer löslich, und zwar lösten 50 ccm nur 1,39 g der Säure. Auch vermochte sie nur 15 Procent Wasser ohne Trübung aufzunehmen, während Carbolsäure ca. 33 Procent Wasser ohne Trübung aufzunehmen vermag. Ihr Siedepunkt lag zwischen 170 — 201 °, das spec. Gewicht war 1,0495 bei 15 °. Die Säure besass mithin Eigenschaften, die auf einen reichlichen Gehalt an Kresolen hinweisen.

1,6475 g dieser Säure wurden zu 1 Liter Wasser gelöst.

Mit dieser Lösung wurden zwei Phenolbestimmungen, die eine nach Seubert, die andere nach Koppeschaar ausgeführt.

Die erste ergab 18,9 Procent, die zweite 79 Procent Phenol, anstatt der vorhandenen 100 Procent.

Eine zweite, aus anderer Quelle stammende, ebenfalls als 100-procentig bezeichnete rohe Carbolsäure wich von der eben beschriebenen nur unerheblich ab.

0,9232 g derselben wurden zu 1 Liter Wasser gelöst. Die Lösung wurde nach Koppeschaar und Seubert geprüft. Die erste Bestimmung ergab 84,1 Procent Phenol, während in der wasserfreien Säure 100 Procent Phenole enthalten waren, die zweite Bestimmung ergab kein Resultat, da selbst bei einem Zusatz von 250 ccm der Lösung zu

der 0,2392 g Brom enthaltenden Flüssigkeit diese das Jodzinkstärkepapier noch bläute.

Desgleichen erwiesen sich die aus 50 und 10 procentigen rohen Carbolsäuren abgeschiedenen Phenole hinsichtlich ihrer Mischbarkeit mit Wasser und Löslichkeit in Wasser und ihres Verhaltens gegen Bromwasser als sehr reich an Kresolen.

Da nun Kresole und auch wahrscheinlich die Xylenole ein anderes Verhalten gegen Brom zeigen, als Phenol, in Folge dessen der Gehalt an Phenolen in der rohen Carbolsäure stets erheblich, bei Angabe in Procenten Phenol oft um 20 Procent zu niedrig gefunden wird, so kann die Koppeschaar'sche Methode zur Werthbestimmung der rohen Carbolsäure nicht verwandt werden. Für die Verwerthung der rohen Säure wird es jedoch in den meisten Fällen genügen, den Gehalt an Phenolen, ohne Rücksicht auf die Art derselben, kennen zu lernen. Die Bestimmung dieser geschieht nach einer grossen Anzahl sorgfältig ausgeführter Versuche am besten durch die folgende Methode, welche das Verfahren von Crookes in etwas abändert und alle gegen dieses geltend gemachten Einwände beseitigt.

Ein bestimmtes Volumen roher Carbolsäure wird mit dem gleichen Volumen Petroleumäther gemischt und mit 10 procentiger Natronlauge in einem graduirten Cylinder geschüttelt. Der Zusatz des Petroleumäther bewirkt, dass die Kohlenwasserstoffe völlig zurückgehalten werden und eine besser sichtbare und vollständige Scheidung der alkalischen Flüssigkeit von den Kohlenwasserstoffen schon innerhalb 10 Minuten erzielt wird. Aus dem in Natronlauge unlöslichen Antheile erfährt man nach Abzug des bekannten Volumens Petroleumäther den Gehalt der Säure an Neutralölen und harzigen Substanzen. Ein Theil der von diesen in geeigneter Weise getrennten alkalischen Flüssigkeit wird ebenfalls in einem graduirten Cylinder mit roher Salzsäure übersättigt und das Volumen der sich als Oel abscheidenden Phenole gemessen. Je nach der Menge des vorhandenen Phenols braucht man hierzu einen mehr oder minder grossen Antheil der alkalischen Flüssigkeit. Um die Abscheidung der Phenole vollständig zu machen, dampft man das Volumen derselben zuvor auf die Hälfte ein oder setzt der Flüssigkeit bis zur Erzielung einer gesättigten Flüssigkeit Kochsalz zu.

Die sich abscheidenden Phenole sind vollständig mit Wasser gesättigt, da schon bei Zusatz eines Tropfens Wasser Trübung der klaren

öligen Flüssigkeit eintritt. Da nun Phenol ca. 33 Procent, Kresole nach meinen Versuchen nur ca. 15 Procent Wasser ohne Trübung aufzunehmen im Stande sind, so kann man bei Unkenntniss des Verhältnisses zwischen Phenol und Kresolen in dem Gemische der Phenole eine den Wassergehalt der abgeschiedenen Phenole berücksichtigende Correction nicht vornehmen. Diese ist auch um so weniger erforderlich, als stets auch in der concentrirtesten Salzlösung die wasserhaltigen Phenole in gewisser Menge gelöst bleiben und zwar ungefähr so viel, als Wasser von den Phenolen aufgenommen ist.

I. Beim Schütteln von 10 ccm angeblich 100 procentiger Carbolsäure mit 10 ccm Petroleumäther und 80 ccm 10 procentiger Natronlauge blieben ungelöst 10 ccm = 0 Procent Neutralöle und Harze.

II. Beim Schütteln von 10 ccm angeblich 50 procentiger Carbolsäure mit 10 ccm Petroleumäther und 80 ccm 10 procentiger Natronlauge blieben ungelöst 15 ccm = 50 Procent Neutralöle und Harze.

III. Beim Schütteln von 10 ccm angeblich 10—20 procentiger Carbolsäure mit 10 ccm Petroleumäther und 80 ccm 10 procentiger Natronlauge blieben ungelöst 18 ccm = 80 Proc. Neutralöle und Harze.

Das Volumen der aus 50 ccm der alkalischen Lösung mittelst roher Salzsäure abgeschiedenen Phenole betrug

bei	I	=	5 ccm
-	II	=	2,9 ccm
-	III	=	1,1 -

woraus sich unter Zugrundelegung der Thatsache, dass die Phenole ungefähr soviel Wasser aufnehmen, als Phenole in der Salzlösung verbleiben, der Gehalt der rohen Carbolsäure I zu 100 Procent, der Säure II zu 49 Procent, der Säure III zu 18 Procent berechnet. Auch bei diesen Versuchen bin ich durch Herrn Dr. Sartori wesentlich unterstützt.

Ueber die Gehaltsprüfung von Acidum carbolicum liquefactum.

Von H. Beckurts.

Nachdem Carbolsäure unter dem Namen Phenolum absolutum im Handel in Form lockerer Krystalle, welche bequem zu dispensiren sind, zu einem nicht übermässig hohen Preise erhältlich ist, dürfte Acidum carbolicum liquefactum, welche nur ein Bequemlich-

keitsobjekt für die Receptur ist, als besonderes Präparat aus dem Arzneischatze wieder gestrichen werden können, zumal wir, wie meine Versuche ergaben, zur Zeit kein Mittel besitzen, die Reinheit desselben zu constatiren. Die Bestimmung des Phenols in diesem Präparate muss von dem Apotheker stets dann ausgeführt werden, wenn dasselbe aus reiner Säure nicht selbst dargestellt ist. Die zur Prüfung vorgeschriebene, an zwei Maassflüssigkeiten gebundene Brommethode des Arznei-Gesetzbuches ist schon häufig als eine umständliche bezeichnet worden und an ihrer Stelle einfachere Methoden vorgeschlagen worden. Auf Grund der Erörterungen, welche in einer der vorstehenden Arbeiten gemacht wurden, bedarf die Ausführung der Brommethode, wie sie die Pharmakopöe vorgeschrieben hat, einer Modification. Zweckmässig lehnen wir uns an die schon von Schlickum zur Vermeidung des durch Verdunsten von Brom hervorgehenden Fehlers gegebenen Verhältnisse an und geben der Vorschrift die folgende Fassung:

„In jener Mischung von 50 ccm der Lösung, welche durch Auflösen von 1 g verflüssigter Carbolsäure in 1000 ccm Wasser bereitet ist, mit je 50 ccm der vol. Kaliumbromat- und vol. Kaliumbromidlösung, dürfen nach Zusatz von 5 ccm concentrirter Schwefelsäure und einem weiteren nach einer Frist von 10 Minuten erfolgten Zusatz einiger Krystalle von Jodkalium, zur Bindung des freigemachten Jodes 1,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden. Sobald eine grössere Menge $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfat verbraucht wird, ist die Carbolsäure zu schwach.“

Aus der Menge der Natriumthiosulfatlösung kann man leicht die zur vollständigen Ausfällung des aus je 50 ccm der volumetrischen Lösungen freigemachte Broms erforderliche Mengen der Carbolsäurelösung berechnen.

1 ccm $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfat = 0,008 Br = 0,00156 Phenol.

Je 50 ccm beider Lösungen entwickeln durch Schwefelsäure soviel Brom als 0,0469 Phenol zu Tribromphenol zu binden vermögen.

Zieht man nun von 0,0469 die aus der verbrauchten Menge Natriumthiosulfat sich berechnende Menge Carbolsäure ab, so muss sich die Differenz zu 0,0469, wie die angewandten 50 ccm Carbolsäurelösung zu der gesuchten überhaupt erforderlichen verhalten. Daraus berechnet sich bei dem Verbrauch von 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung 51,6 ccm Carbolsäurelösung, bei dem Verbrauche von 1,5 ccm = 52,6 ccm Carbolsäurelösung.

Unter den in Folge der Umständlichkeit des Verfahrens von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen einfacheren Prüfungsvorschriften sind die folgenden zu erwähnen:

Hager[1] empfiehlt, der verflüssigten Carbolsäure durch Schütteln mit festem Chlorcalcium das Wasser zu entziehen und durch Messen der Säure vor und nach dem Schütteln mit Calciumchlorid den Wassergehalt zu bestimmen. Wie schon Vulpius[2] bemerkt, hat dieses Verfahren den Nachtheil, dass die Säure durch die Wasserentziehung schon bei mittlerer Temperatur fest wird, so dass die Bestimmung nur bei höherer Temperatur ausgeführt werden kann. Auch ist die Menge des angewandten Chlorcalciums von Einfluss. Meine Versuche bestätigen solches.

O. Schlickum[3] gründet ein Verfahren auf die Volumzunahme, welche verflüssigte Carbolsäure bei dem Schütteln mit dem gleichen Volum Wasser erfährt. Nach Angaben von Vulpius,[4] die später von Schlickum und auch Salzer bestätigt wurden, nehmen 100 Theile reiner wasserfreier Carbolsäure ca. 36 Theile Wasser klar auf, während ein weiterer Wasserzusatz die Säure trübt. Schüttelt man nun gleiche Volumina Wasser und Phenol, so nimmt letzteres Wasser bis zur vollständigen Sättigung auf, andernfalls löst sich die vollständig gewässerte Säure auch theilweise in dem übrigen Wasser auf, wodurch das Volum der gewässerten Carbolsäure wieder etwas vermindert wird. Nach Schlickum zeigen 10 ccm verflüssigter Carbolsäure mit verschiedenem Wassergehalte beim Schütteln mit 10 ccm Wasser die folgende Volumzunahme:

Verhältniss des Phenols zum Wasser.	Höhe der unteren Säureschicht.
100 Phenol. absolut. + 5 Wasser	12,6 ccm
- - - 6 -	12,45 -
- - - 7 -	12,3 -
- - - 8 -	12,1 -
- - - 9 -	12,0 -
- - - 10 -	11,85 -
- - - 11 -	11,7 -
- - - 12 -	11,6 -
- - - 13 -	11,5 -

1) Hager, Comment. z. Pharm. germ. Ed. II, p. 81.
2) Pharm. Zeit. 1884, 797.
3) Pharm. Zeit. 1884, Nr. 46.
4) Pharm. Zeit. 1884, Nr. 17.

Verhältniss des Phenols zum Wasser.	Höhe der unteren Säureschicht.
100 Phenol. absolut. + 14 Wasser	11,4 ccm
- - - 15 -	11,3 -
- - - 16 -	11,2 -
- - - 17 -	11,1 -
- - - 18 -	11,0 -
- - - 19 -	10,9 -
- - - 20 -	10,8 -
- - - 21 -	10,7 -
- - - 22 -	10,6 -
- - - 23 -	10,5 -
- - - 24 -	10,4 -
- - - 25 -	10,3 -
- - - 30 -	9,8 -
- - - 36 -	9,0 -

Dieses nach zahlreichen von mir ausgeführten Versuchen exacte Resultate liefernde Verfahren hat, wie zuerst Vulpius[1] hervorhob, den Nachtheil, sehr kleine Volumverhältnisse zu messen, da schon Unterschiede von kaum 1 ccm Differenzen im Wassergehalte von 8 — 10 Procent entsprechen. Derselbe schlug deshalb eine neue Methode vor, welche auf dem Verhalten des wasserfreien und wasserhaltigen Phenols gegen Schwefelkohlenstoff beruht. Während sich wasserfreies Phenol mit Schwefelkohlenstoff klar mischt, ruft wasserhaltige Säure darin eine milchige Trübung hervor, zu deren Aufhellung um so mehr Säure erforderlich ist, je mehr diese Wasser enthält. Bei einer Temperatur von 20° bedarf es zur Wiederaufhellung der anfänglich entstandenen Trübung in 10 ccm Schwefelkohlenstoff von einer verflüssigten Carbolsäure:

aus 100 Theilen Phenol und 5 Theilen Wasser	1,8 ccm
- - - - - 10 - -	7,0 -
- - - - - 12 - -	10,0 -
- - - - - 14 - -	15,0 -
- - - - - 16 - -	22,5 -
- - - - - 18 - -	37,5 -
- - - - - 20 - -	53,0 -
- - - - - 25 - -	90,0 -

Zur Ausführung bringt man in einen verschliessbaren Messcylinder 10 ccm Schwefelkohlenstoff und fügt zweckmässig aus einer Bü-

1) Pharm. Zeitung 1884, p. 787.

rette so lange von der Carbolsäure hinzu, bis nach dem Umschütteln die anfangs entstandene Trübung völliger Wiederaufhellung Platz gemacht hat. Bei genauer Innehaltung einer Temperatur von 20° liefert die Methode nach meinen Versuchen ausgezeichnete Resultate, welche man in wenigen Minuten erhält.

Eine andere Methode deutet Vulpius an, welche sich auf die Thatsache gründet, dass eine flüssige Carbolsäure sich mit einer um so grösseren Menge Wassers klar mischen lässt, je weniger Wasser sie bereits enthält. Da, wie schon erwähnt, wasserfreie Carbolsäure sich mit ca. 0,36 ihres Gewichtes Wasser noch klar mischen lässt, so wird man einer aus 100 g Phenol und 10 g Wasser bereiteten flüssigen Säure noch 26 Theile Wasser zusetzen können, ohne dass Trübung erfolgt. Aus dem Volumen Wasser, das man bei Anwendung einer bestimmten Menge Acid. carbol. liquef. bis zur bleibenden Trübung verbraucht, kann man in einfacher Weise den Wassergehalt der untersuchten Säure berechnen, da so viel Volumina Wasser, welche weniger als 26 auf 110 Vol. verflüssigter Carbolsäure zugesetzt werden durften, so viel Procent enthält letztere schon zu viel.

Th. Salzer[1] führt diese Methode näher aus.

100 g durch Wasser verflüssigte Carbolsäure im Verhältniss

100 : 10	gemischt,	binden	noch	23,0	Wasser
100 : 11	-	-	-	21,9	-
100 : 12	-	-	-	20,8	-
100 : 13	-	-	-	19,7	-
100 : 14	-	-	-	18,6	-
100 : 15	-	-	-	17,6	-
100 : 16	-	-	-	16,6	-
100 : 17	-	-	-	15,6	-
100 : 18	-	-	-	14,6	-
100 : 19	-	-	-	13,6	-
100 : 20	-	-	-	12,7	-
100 : 21	-	-	-	11,7	-
100 : 22	-	-	-	10,8	-
100 : 23	-	-	-	9,9	-
100 : 24	-	-	-	9,0	-
100 : 25	-	-	-	8,2	-
100 : 26	-	-	-	7,4	-

1) Pharm. Zeitung 1886, Nr. 1.

100 : 27	gemischt,	binden	noch	6,5	Wasser
100 : 28	-	-	-	5,7	-
100 : 29	-	-	-	4,8	-
100 : 30	-	-	-	4,0	-
100 : 31	-	-	-	3,2	-
100 : 32	-	-	-	2,4	-
100 : 33	-	-	-	1,7	-
100 : 34	-	-	-	1,0	-

Binden 10 g Acidum carbolicum liquefactum noch

0,1	Wasser,	so	enthalten	sie	75,0	Procent	Phenol
0,2	-	-	-	-	75,5	-	-
0,3	-	-	-	-	76,0	-	-
0,4	-	-	-	-	77,0	-	-
0,5	-	-	-	-	77,5	-	-
0,6	-	-	-	-	78,5	-	-
0,7	-	-	-	-	79,0	-	-
0,8	-	-	-	-	80,0	-	-
0,9	-	-	-	-	80,5	-	-
1,0	-	-	-	-	81,5	-	-
1,1	-	-	-	-	82,0	-	-
1,2	-	-	-	-	83,0	-	-
1,3	-	-	-	-	83,5	-	-
1,4	-	-	-	-	84,5	-	-
1,5	-	-	-	-	85,0	-	-
1,6	-	-	-	-	86,0	-	-
1,7	-	-	-	-	86,5	-	-
1,8	-	-	-	-	87,0	-	-
1,9	-	-	-	-	88,0	-	-
2,0	-	-	-	-	89,0	-	-
2,1	-	-	-	-	89,5	-	-
2,2	-	-	-	-	90,0	-	
2,3	-	-	-	-	91,0	-	-

Zur Ausführung bringt man 10 g der verflüssigten Carbolsäure in einen mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder, und fügt aus einer Bürette so lange Wasser hinzu, bis beim Umschütteln eine dauernd bleibende Trübung entsteht.

Aus zahlreichen Bestimmungen nach dieser Methode mögen nur zwei erwähnt werden:

10 g Ac. carbol. liquef. aus 10 Th. Phenol. absol. und 1 Theil Wasser bereitet, nahmen ohne Trübung 2,3 ccm Wasser auf. Solche trat bei 2,4 ccm (entsprechend 91 Procent Phenol) ein.

10 g Ac. carbol. liquef. aus 10 Th. Phenol. absol. und 1,5 Th. Wasser bereitet, nahmen ohne Trübung 1,8 ccm Wasser auf, trübten sich aber bei Zusatz von 1,9 ccm entsprechend 87 Procent Phenol.

In Bestätigung der Angaben von Schlickum, Vulpius und Salzer kann ich also aus den Versuchen den Schluss ziehen, dass alle drei Methoden, namentlich aber die Schwefelkohlenstoffprobe von Vulpius und die Mischprobe Vulpius-Salzer zur Gehaltsbestimmung der verflüssigten Carbolsäure recht wohl Anwendung finden können, sobald es sich in derselben um Gemenge von reiner Carbolsäure und Wasser handelt.

Dieser Fall dürfte stets vorliegen, sobald die verflüssigte Carbolsäure in der Apotheke aus vorschriftsmässig beschaffener Carbolsäure selbst bereitet ist, und nur zur Controle des Personals die Bestimmung ausgeführt wird. Nun hat aber schon Vulpius darauf hingewiesen, dass in den Preislisten der meisten Droguenhandlungen sich Acid. carbol. liquef. verzeichnet findet. In dieser hat man nicht allein den Gehalt an Wasser zu controliren, sondern muss auch auf einen Gehalt an den Homologen des Phenols, der Kresole etc. Bedacht nehmen.

Wie verhält sich nun eine Kresol und andere Homologe des Phenols enthaltende verflüssigte Carbolsäure gegenüber den zur Controle des Phenolgehaltes vorgeschlagenen Methoden?

Wie ich schon bei Gelegenheit der Werthbestimmung der rohen Carbolsäure ausgeführt habe, ist die Koppeschaar'sche Methode zur quantitativen Bestimmung des Phenols bei Gegenwart von Kresolen etc. unbrauchbar. Sind erhebliche Mengen der letzteren zugegen, so geben sich diese bei der Gehaltsbestimmung von Acid. carbol. liquef. durch den geringen Verbrauch von Brom zu erkennen, kleinere Verunreinigungen (1 — 2 %) sind dagegen nicht nachweisbar.

In einer aus 50 g Phenol. absol., 50 g Kresol und 10 g Wasser bereiteten Acid. carbol. liquef. ergab die Bestimmung 80 Proc. Phenol.

In einer aus 90 g Phenol. absol., 5 g Kresol und 10 g Wasser bereiteten Acid. carbolic. liquef. ergab die Bestimmung 86,6 Procent Phenol.

Was nun die übrigen Verfahren anbetrifft, so ergab sich bei Befolgung von Schlickum's Methode, dass das Volumen von

10 ccm Acid. carbol. liquef., die mit Hülfe eines 50 Procent Kresol enthaltenden Phenol. abs. bereitet war, sich beim Umschwenken mit dem gleichen Volumen Wasser auf 10,5 ccm vermehrte. Das Volumen von 10 ccm Acid. carbol. liquef. (bereitet mit Hülfe eines 10 Procent Kresol enthaltenden Phenol. abs.) vermehrte sich beim Umschwenken mit dem gleichen Volumen Wasser auf 11,4. Das Volumen von 10 ccm Acid. carbol. liquef. (bereitet mit Hülfe eines 5 Procent Kresol enthaltenden Phenol. absol.) vermehrte sich beim Umschütteln mit dem gleichen Volumen Wasser auf 11,5. Reine verflüssigte Carbolsäure verlangt eine Volumvermehrung auf 11,85.

Bei Benutzung der Schwefelkohlenstoff-Methode von Vulpius bedarf es bei 20° zur Wiederaufhellung der anfänglich entstandenen Trübung in je 10 ccm Schwefelkohlenstoff

8 ccm Acid. carb. liquef. (bereitet aus 5 Proc. Kresol enth. Phenol),
9 - - - - - - 10 - - - -
18 - - - - - - 50 - - - -

während von einer reinen verflüssigten Carbolsäure 7 ccm erforderlich sind.

Endlich ergab die Methode von Vulpius-Salzer, dass 10 g Acid. carbol. liquef., bereitet aus

50 % Kresol halt. Phenol. abs., bleib. getrübt wurd. durch 1,1 ccm Wasser,
10 - - - - - - - - - 2,0 - -
5 - - - - - - - - - 2,1 - -

während 10 g reine verflüssigte Carbolsäure durch 2,4 ccm getrübt wurden.

Wie diese Versuche beweisen, gestatten auch diese Methoden alle den Nachweis grösserer Mengen Kresols, nicht aber die Erkennung kleinerer Mengen desselben. Das Resultat der im Vorstehenden geschilderten Versuche ist daher dahin zusammenzufassen, dass es ausser durch die Methode Koppeschaar's auch durch die empirischen Methoden von Schlickum, Vulpius und Salzer möglich ist, zu ermitteln, ob die aus reinem Phenol dargestellte verflüssigte Carbolsäure den richtigen Gehalt an Carbolsäure besitzt, nicht aber dargethan werden kann, ob dieselbe aus reinem oder einem mit Kresolen verunreinigten Phenol dargestellt ist, da durch das vom Phenol verschiedene Verhalten der Kresole gegen Brom, Wasser, Schwefelkohlenstoff wohl grössere Mengen der letzteren, nicht aber auch kleinere Mengen sich zu erkennen geben.

Da es auch an anderen Reactionen fehlt, in verflüssigter Carbolsäure Verunreinigungen durch Kresole zu erkennen, aber wohl nicht ohne Grund ein sehr grosser Werth auf Verwendung einer möglichst reinen Carbolsäure gelegt wird, so erscheint der Beschluss der Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins, Acid. carbol. liquef. als besonderes Präparat zu streichen, durchaus gerechtfertigt.

Braunschweig, im April 1886.

Ueber Brandt's Schweizerpillen.

Von Sigism. Feldhaus zu Münster in Westfalen.

Die fortdauernden öffentlichen Anpreisungen der Brandt'schen Schweizerpillen veranlassen eine stets rege gehaltene Nachfrage nach denselben in den Apotheken. Eine Erörterung der Frage, ob die Abgabe dieser Pillen im Handverkauf in den Apotheken gesetzlich gestattet ist, erscheint deshalb von allgemeinem Interesse und so mögen die nachfolgenden Ausführungen als ein Beitrag zur Klarstellung dieser Frage hier einen Platz finden.

Für Preussen ist die Ministerial-Verfügung vom 17. August 1880, betreffend den Vertrieb von Geheimmitteln in den Apotheken, entscheidend. Nach derselben darf der Apotheker ein Mittel, das ihm in seiner Zusammensetzung nicht bekannt ist, nicht abgeben, im Falle ihm diese Kenntniss beiwohnt, selbstredend jedoch nur zu dem Preise, welchen er nach Maassgabe der Arzneitaxe zu fordern berechtigt ist. Der Verkauf der Schweizerpillen ist demnach an zwei Bedingungen geknüpft, der Kenntniss der Zusammensetzung und der Angemessenheit des Preises.

Bei dem hohen Verkaufspreise der Brandt'schen Pillen, 1 Mark für 50 abführende Pillen, ist eine sachliche Prüfung der Angabe über die Zusammensetzung ohne Zweifel geboten, um so mehr, als die Herstellung der Pillen im Auslande geschieht, mithin eine amtliche Controle und Einsicht bei der Fabrikation, sowie der dabei verwendeten Substanzen ausgeschlossen ist.

In Nachstehendem soll diese Prüfung in einer Weise versucht werden, wie sie in jeder Apotheke mit den vorhandenen Hülfsmitteln ohne Schwierigkeit ausgeführt werden kann.

Die Pillen sollen nach Brandt's Angabe seither nach folgendem Recept angefertigt sein:

R. Extr. Selini p. 1,5
- Achill. mosch.
- Absinth.
- Aloes
- Gentian.
- Trifolii aa 1,0

Pulv. rad. Gentian. q. s. ut fiant pil. 50.

Bei der Festsetzung des Preises der Pillen nach der preussischen Arzneitaxe, welche auf Veranlassung der Firma Elnain & Comp. in einer Frankfurter Apotheke bewirkt worden, ist zur Normirung des Preises für Extr. Selin. pal. und Achill. mosch. das officinelle Extr. Taraxaci angenommen und damit nach Nr. 8 der allgemeinen Taxbestimmungen ausgesprochen, dass Bereitung und Eigenschaften diesem ähnlich seien. Eine Angabe über die Menge des Enzianwurzelpulvers findet sich auch bei dieser Austaxirung nicht vor, sie muss deshalb nach der pharmaceutischen Erfahrung geschätzt werden. Es wird die Annahme wohl unbestritten bleiben, dass zur Herstellung von Pillen aus vegetabilischen Extracten mittlerer Consistenz mit Enzianwurzelpulver mindestens ein gleiches Quantum desselben erforderlich ist, also 5—6 g bei dem mitgetheilten Recept. Demnach würden 50 Brandt'sche Pillen 12—13 g schwer sein müssen. Thatsächlich beträgt das Gewicht derselben nur die Hälfte. Eine von Elnain & Comp. direct eingeschickte Schachtel enthielt 53 Pillen, welche 6,27 g wogen. Die Gewichtsbestimmungen der Pillen, welche Dr. Bischof vorgenommen, ergaben fast dasselbe. Die Brandt'schen Pillen sind zwar hart und zerreiblich, was möglicher Weise vom Nachtrocknen nach der Fertigstellung herrühren könnte, aber eine hierdurch erzielte Reduction des Gewichts auf die Hälfte erscheint unmöglich.

Da die 50 Pillen 6,5 g Extracte enthalten sollen, die ganz oder mit geringem Rückstand in Wasser löslich sind, so muss das ganze Quantum sich mit Wasser daraus extrahiren lassen. Der Versuch ergab jedoch nur 4 g eines dicken Extracts, wobei das aus dem Enzianwurzelpulver mitgelöste Extract nicht unerheblich ins Gewicht fiel. Die Richtigkeit der angegebenen Zusammensetzung wird hiermit bedenklich in Frage gestellt.

Da von Dr. Bischof in einer Untersuchung der Pillen, welche Brandt veranlasst hatte, die Abwesenheit von Colocynthis, Gummi Gutti, Jalape, Scamonium und metallischer Drastica dargethan war,

so durfte von der Prüfung auf diese Stoffe Abstand genommen werden und wurde die Untersuchung auf die Ermittelung folgender Punkte beschränkt:

1) Enthalten die Pillen Extr. Aloës oder Aloë in Substanz?
2) Wie gross ist das Quantum derselben?
3) Enthalten die Pillen Enzianwurzelpulver und wie viel?

Zur Ermittelung von 1 wurden die Pillen mit hinreichendem Wasser extrahirt, das Ungelöste wurde getrocknet und mit Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug verdampft, der Rückstand gewogen und auf Aloëharz näher geprüft.

Um zweitens das Quantum Aloë zu bestimmen, wurde das von Hager mitgetheilte Verfahren angewandt. Die Pillen wurden mit 90procentigem Alkohol in der Wärme erschöpft, die Lösung verdampft, der Rückstand mit verdünntem Ammoniak aufgenommen und mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und gewogen. Diese Bleialoëverbindung wurde mit schwefelsaurem Ammoniak zerlegt, nach dem Verjagen des Ammoniaks mit Alkohol extrahirt und nach dem Verdunsten des Alkohols nochmals eine Wägung vorgenommen. Die Resultate bei diesem Verfahren der Aloëbestimmung fallen stets etwas zu niedrig aus, wobei auch die Qualität der Aloë von Einfluss zu sein scheint.

Der dritte Punkt wurde dadurch erledigt, dass der nach der Extraction mit Wasser, demnächst mit Alkohol ungelöst gebliebene Theil der Pillen nach dem Trocknen gewogen und mit in gleicher Weise extrahirtem Enzianwurzelpulver mikroskopisch verglichen wurde.

Ob die quantitative Bestimmung der Aloë nach dem eben skizzirten Verfahren durch die Anwesenheit der in der Brandt'schen Vorschrift angegebenen Extracte wesentlich beeinflusst werde, wurde so viel wie möglich durch Versuche ermittelt.

Die Bemühungen, aus der Schweiz Extr. Selini palustr. und Extr. Achill. mosch. oder die betreffenden Pflanzen zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Es wurde mitgetheilt, dass diese Substanzen nicht vorräthig gehalten würden, es blieben somit nur die Extracte von Enzian, Bitterklee und Wermuth zu vergleichenden Versuchen zur Disposition. Es zeigte sich, dass diese Extracte nach dem Austrocknen an Alkohol in der Wärme 12—14 Procent abgaben, und dass dieser alkoholische Auszug mit Wasser aufgenommen, mit essigsaurem Blei versetzt, nur eine flockige Trübung gab, so dass also

die quantitative Aloëbestimmung mit Blei nicht wesentlich durch die genannten Extracte beeinträchtigt wird.

Verschiedene den Apotheken entnommene Pulver von Enzianwurzel hinterliessen nach der Extrahirung mit Alkohol und Wasser nicht gleiche Mengen trockenen Rückstandes, dieselben schwankten von 45—50 Procent des trockenen Pulvers. Die Untersuchung der Brandt'schen Pillen ergab nun Folgendes:

A. 2 g der gepulverten Pillen wurden mit 20 g Wasser angerührt und 24 Stunden macerirt. Die dickliche, sehr trübe Flüssigkeit wurde auf ein Filter gebracht und das Ungelöste gut ausgewaschen. Die Farbe des zunächst ablaufenden Filtrats war gelbbraun, nicht dunkel. Der wässerige Auszug wurde zur Trockne gebracht und gewogen, das Gewicht betrug 1,125. Das nicht in Wasser gelöste wurde getrocknet, das Gewicht betrug 0,704. Mit Alkohol erwärmt, filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft, ergab 0,132 einer Substanz, die sich gegen Chloroform, kohlensaures Natron und Ammoniak wie Aloëharz verhielt.

B. 1 g der Pillen wurde mit Alkohol in der Wärme extrahirt, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand wog 0,548, derselbe war in Geruch, Geschmack und Farbe der Aloë ähnlich. Diese Substanz wurde mit 6 g 2procentiger Ammoniaklösung aufgenommen, mit 25 g Wasser verdünnt und mit einer Lösung von 0,75 essigsaurem Blei versetzt. Der reichliche Niederschlag, welcher hierdurch entstand, hatte das Ansehen wie der Niederschlag, welcher mit reiner Aloë entsteht. Derselbe wurde ausgetrocknet und gewogen, das Gewicht betrug 0,769. Mit gleichem Gewicht schwefelsauren Ammoniaks gemischt, mit Wasser wiederholt befeuchtet und erwärmt, dann die trockne Masse mit 80procentigem Alkohol ausgezogen und das Filtrat zur Trockne verdunstet, ergab 0,374 einer glänzenden dunkelbraunen Substanz, wie dieselbe aus Aloë erhalten wird.

C. Der in A. erhaltene, von dem Aloëharz befreite unlösliche Rückstand wog trocken 0,565 und war mikroskopisch betrachtet von in gleicher Weise extrahirtem nicht sehr feinen Enzianwurzelpulver nicht zu unterscheiden.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich Folgendes:

1) die Pillen enthalten nicht Extr. Aloës, sondern Aloë in Substanz;

2) die Menge der Aloë beträgt mindestens 37,4 Procent;

3) die Menge des in Wasser und Alkohol Unlöslichen beträgt 28,25 Procent, was auf reichlich 50 Procent Enzianwurzelpulver schliessen lässt.

Es sei gestattet, aus einer von Dr. Bischof auf Veranlassung von Brandt ausgeführten Untersuchung der Schweizerpillen Folgendes anzuführen. Dieser Chemiker prüfte das Verhalten der Pillen gegen verschiedene Lösungsmittel und fand, dass dieselben abgaben

1) an kalten Aether	2,67 — 2,95	Procent,
2) - siedenden Aether	3,68 — 4,15	-
3) - siedenden absoluten Alkohol	52,30 — 55,55	-
4) demnächst an siedendes Wasser	9,65 — 12,40	-
der Aschengehalt betrug	4,80 — 5,23	-

Die Auszüge scheinen nicht näher untersucht zu sein.

Die Löslichkeit der Pillen in Alkohol stimmt mit der in B. gefundenen 54,8 Procent gut überein. Wie gross das Quantum des mit Alkohol, demnächst mit Wasser erschöpften Rückstandes war, geht mit Klarheit aus den obigen Zahlen nicht hervor, doch scheint es nach 3 und 4 annähernd so viel betragen zu haben, als in C. festgestellt wurde. Der mikroskopische Befund stimmte mit extrahirtem Enzianwurzelpulver ebenfalls überein. Im Uebrigen sei noch darauf hingewiesen, dass gute Kapaloë nicht über 3 Procent an Aether abgeben soll, andere Sorten sind weit löslicher darin, ferner, dass dieselbe in 4 Theilen Alkohol löslich ist und etwa 4 Proc. Asche giebt.

Aus diesen Feststellungen geht mit Sicherheit hervor, dass die Zusammensetzung der Brandt'schen Schweizerpillen thatsächlich eine wesentlich andere ist, als von Brandt angegeben wurde.

Die erste Bedingung für die gesetzlich gestattete Abgabe der Pillen in den preussischen Apotheken bleibt demnach unerfüllt und damit ist die zweite Bedingung, die Kenntniss über die Angemessenheit des Preises der Pillen durchaus unerfüllbar.

Indess sei es gestattet, über den Preis der Schweizerpillen und ähnlicher im Grossen hergestellter Fabrikate einige Bemerkungen zu machen. Die specificirte Austaxirung des von Brandt angegebenen Recepts durch eine Frankfurter Apotheke ergiebt für eine Schachtel mit 50 Pillen 1,22 Pf., wovon für sieben Wägungen 21 Pf., für Anstossen der Masse 10 Pf. und für Formiren 20 Pf. in Ansatz gebracht sind. Formell ist dies der Arzneitaxe entsprechend, jedoch dürften sich gegen die Anwendbarkeit dieser Positionen rechtliche Bedenken geltend machen. Diese Preise sind Vergütungen für die in der Receptur geleisteten Arbeiten, die in Anwendung kommen, wenn wirklich für 50 Pillen sieben Wägungen, das Anstossen und das Formiren ausgeführt werden. Die Brandt'schen Pillen werden aber

im Grossen fabrikmässig dargestellt. In den Anpreisungen der Pillen, z. B. Kölnische Zeitung, März 1885 wird gesagt, dass jährlich Millionen Schachteln versandt werden. Jedenfalls liegt eine Massenproduktion vor und wenn man hieran den Maassstab der Recepturpreise anwenden will, so gelangt man zu horrenden Ergebnissen. Zu nur einer Million Schachteln Pillen würden 7 Millionen Wägungen mit 21 Millionen Pf. = 210,000 Mark, ferner für Anstossen der Pillenmasse 100,000 Mark, für Formiren 200,000 Mark, in Summa 510,000 Mark herausgerechnet werden. Solche Massenproduktionen müssen als Fabrikate angesehen und ihrem wirklichen Werthe und den Herstellungskosten entsprechend berechnet werden.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass Brandt vor Kurzem ein anderes Recept in der Pharmaceutischen Zeitung vom 3. März d. J. veröffentlicht hat, nach welchem vom 10. März an stricte fabricirt werden soll. Dasselbe lautet:

R. Extr. Selini pal. . 1,5
- Achill. mosch. 1,0
- Aloës . . . 1,0
- Absinth. . . 1,0
- Trifol. . . . 0,5
- Gentian. . . 0,5

Pulv. rad. Gentian. et pulv. Trifolii partes aequales ut fiant pilulae pond. . . 0,12.

Aus dieser Pillenmasse werden nach pharmaceutischer Erfahrung etwa 90 Pillen zu formiren sein, ohne Zweifel eine fundamentale Aenderung.

Ob nun die Schachtel grösser oder der Preis für 50 Pillen kleiner wird, bleibt abzuwarten.

Verunreinigtes Natriumbicarbonat.

Von Th. Wimmel in Hamburg.

Ein Aufsatz des Herrn Dr. E. Mylius in Nr. 22 der Pharmaceutischen Centralhalle über eine Verunreinigung von Natriumbicarbonat aus Natriumthiosulfat veranlasst mich zu der Mittheilung, dass auch mir in neuerer Zeit mehrmals ein in dieser Weise verunreinigtes Fabrikat (pulverförmige englische Waare) in die Hände gekommen ist. Aufmerksam wurde ich, da der Geschmack nichts Abnormes

erkennen liess, durch das eigenthümliche Verhalten zu Silberlösung. In der mit Hülfe von Salpetersäure bewirkten Lösung des Salzes rief nämlich Sibernitrat eine starke weisse Trübung hervor, welche aber sehr bald eine gelbliche, dann braune Färbung annahm. Nach kurzer Zeit hatte sich ein braunes Sediment aus der wieder wasserhell gewordenen Flüssigkeit abgeschieden. Dieser Niederschlag wurde bei der Untersuchung als Schwefelsilber mit etwas Chlorsilber erkannt; das Salz war demnach zugleich chlorhaltig. Zur Nachweisung des Thiosulfates wurden dann noch folgende Reactionen benutzt:

Die wässerige Lösung des Salzes entfärbte sowohl Jod wie auch Kaliumpermanganat. Eine Lösung in überschüssiger Salzsäure reducirte Quecksilberchlorid zu Chlorür und entwickelte auf Zusatz von Zink Schwefelwasserstoff.

Aus dem Verbrauch der von einer bestimmten Menge des Salzes entfärbten Jodlösung berechnete ich einen Gehalt an unterschwefligsaurem Natrium von 0,5 Procent.

Der Umstand, dass es Herrn Dr. Mylius nicht gelang, aus Leipziger Droguenhandlungen ein von Thiosulfat freies Natrium bicarbonicum zu erhalten, lässt darauf schliessen, dass von dieser unreinen Waare ein ziemlich grosser Posten im Handel sich befindet. Auch scheint diese so leicht nachweisbare Verunreinigung früher nicht vorgekommen zu sein, da ich dieselbe nirgends erwähnt finde, auch die Bearbeiter der Pharmakopöe andernfalls ohne Zweifel darauf Rücksicht genommen hätten.

Arbeiten der Pharmakopöe-Commission des deutschen Apotheker-Vereins.

Neuere Mittel.

Acidum osmicum.

Osmiumsäure.

Farblose bis grünlichgraue nadelförmige Krystalle oder krystallinische Stücke von höchst stechendem, chlorähnlichem Geruche und ätzendem Geschmacke; sie stossen schon bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe aus, schmelzen bei gelindem Erwärmen und verflüchtigen sich ohne Rückstand. In Wasser löst sich die Osmiumsäure leicht auf zu einer farblosen, neutralen Flüssigkeit, welche sich unter Schwärzung der Gefässwände allmählich zersetzt.

Die wässerige Lösung (1 = 100) färbt Jodkaliumlösung gelb und entfärbt verdünnte Indiglösung beim Erwärmen; sie wird durch Schwefelwasserstoff schwarzbraun gefällt, durch schweflige Säure zuerst gelb, dann braun, schliesslich violett und durch Tanninlösung tief dunkelblau gefärbt.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Acidum sulfurosum.

Schweflige Säure.

Klare, farblose, in der Hitze flüchtige Flüssigkeit von stechendem Geruch nach verbrennendem Schwefel, von sauerem Geschmacke und sauerer Reaction. Sie röthet das Lackmuspapier, darauf bleicht sie es.

Auf Zusatz von Baryumnitrat trübt sie sich nur mässig, scheidet aber damit, wenn ihr zuvor Chlorwasser zugesetzt worden, einen reichlichen weissen Niederschlag ab, der sich in Salzsäure nicht auflöst. Sie entfärbt Kaliumpermanganatlösung; mit einem Stückchen Zink und etwas Salzsäure versetzt, entwickelt sie unter Bildung eines gelben Niederschlags ein Gas, welches ein mit Bleiacetatlösung befeuchtetes Papier schwärzt.

Werden 4,1 g (4 ccm) der Säure mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, so müssen 10 ccm dieser Flüssigkeit nach Zusatz von Stärkelösung mindestens 5 ccm Zehntelnormaljodlösung bis zur bleibenden Bläuung verbrauchen, was einem Gehalte an mindestens 5 Procent schwefliger Säure (3,9 Procent Schwefeldioxyd) entspricht.

Agaricinum.

Agaricin.

Weisses, amorphes Pulver von schwachem Geruche und Geschmacke, gegen 140° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzend, bei stärkerem Erhitzen weisse Dämpfe ausstossend und mit dem Geruche nach verbrennendem Zucker verkohlend, in der Glühhitze ohne Rückstand verbrennend. Es löst sich wenig in kaltem Wasser; in heissem Wasser quillt es auf und löst sich beim Sieden zu einer trüblichen, stark schäumenden Flüssigkeit, welche Lackmuspapier schwach röthet und beim Erkalten sich stark trübt. Das Agaricin löst sich in 130 Theilen kalten und 10 Theilen heissen Weingeists, noch leichter in heisser Essigsäure, nur wenig in Aether, kaum in

Chloroform. Aetzalkalilaugen nehmen es zu einer beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit auf.

Mentholum.

Menthol.

Farblose, glänzende nadel- oder säulenförmige Krystalle von starkem Geruche nach Pfefferminze und eigenthümlich kühlend-aromatischem Geschmacke. Das Menthol schmilzt bei 43° und siedet bei 212°. Es löst sich sehr wenig in Wasser, ertheilt gleichwohl demselben seinen Geruch und Geschmack. Weingeist und Aether nehmen es reichlich auf.

Das Menthol muss sich im Wasserbade vollständig verflüchtigen. In einer Mischung von 1 ccm Essigsäure mit 3 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure darf es keine Färbung hervorrufen.

Terpinum hydratum.

Terpinhydrat.

Farblose, glänzende rhombische Säulen von schwach gewürzigem Geruche und Geschmacke. Im Glasrohre vorsichtig erhitzt, geben sie zuerst Wasserdämpfe ab, schmelzen etwas über 100° und sublimiren darauf in sehr feinen Nadeln. Auf Platinblech erhitzt, verbrennen sie mit hellleuchtender Flamme, ohne Rückstand.

Das Terpinhydrat löst sich kaum in kaltem, in etwa 150 Theilen siedenden Wassers, in 5 Theilen kalten und 2 Theilen siedenden Weingeistes, wenig in Aether und Chloroform. Essigsäure löst im Sieden ihr gleiches Gewicht Terpinhydrat ohne Färbung auf. Von Schwefelsäure wird es mit orangegelber Farbe aufgenommen. Die heisse wässerige Lösung entwickelt auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure unter Trübung einen stark aromatischen Geruch.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Zur Prüfung des Aethers. — Die Pharmakopöe schreibt für den Aether ein specif. Gewicht von 0,724—0,728 vor. Nach Annahme Hager's ist hiermit eine Verunreinigung des Aethers mit sogen. schwerem Weinöl, das sich durch eine stark saure Reaktion auf Lackmus und durch einen äusserst unangenehmen Geruch auszeichnet, von vornherein ausgeschlossen, weil das schwere Weinöl einen viel höheren Siedepunkt besitze, als ein Aether von

dem genannten specif. Gewicht. G. Vulpius hat jedoch kürzlich einen Aether untersucht, der ein specif. Gewicht von 0,722 hatte und sonach eine Verunreinigung mit Weinöl völlig ausgeschlossen hätte sein sollen, der aber dennoch nach dem Verdunsten einen Rückstand von über 1 Procent gab, welcher wesentlich aus schwerem Weinöl bestand und daneben nur Spuren von Essigsäure und Wasser enthielt. Es können also offenbar auch bei der Rectificationstemperatur eines Aethers von sehr niederem Gewicht noch gewisse Mengen schweren Weinöles mit übergehen. (*Pharm. Centralh.* 27, *268.*)

Eisenmagnesia-Pillen. — Zur Bereitung dieser Pillen giebt F. Musset folgende Vorschrift: In eine mit dem Pistill tarirte Eisen- oder Porzellanschale, welche mindestens $1^1/_2$ Liter fasst, bringt man 500 g Ferrum sulfur. (in grob gepulverten Krystallen), 50 g Saccharum, 50 g Glycerin und 250 g Wasser, erhitzt im Dampfbad, bis etwa die Hälfte des Eisenvitriols gelöst ist und setzt nun esslöffelweise 185 g Magnesia carbon. hinzu, die Umsetzung durch Rühren beschleunigend. Der Schaleninhalt wird bis zu einem Gewicht von 885 g abgedampft, unter Umrühren völlig erkalten gelassen und nun mit 20 g Traganthpulver gut und möglichst rasch durchmischt, so dass der Traganth nicht Zeit hat, zu quellen. Nach etwa zweistündigem Stehen hat man eine plastische, sehr gut zu verarbeitende Masse von hellgrauer, bei oberflächlicher Oxydation ins Grüne übergehender Farbe; bei längerem Stehen wird die Masse zwar etwas hart, erlangt aber durch Kneten ihre guten Eigenschaften vollständig wieder. (*Pharm. Centralh.* 27, *239.*)

Zur Prüfung des Essigs auf freie Schwefelsäure oder Salzsäure verwendet Föhring das Schwefelzink. Die Reaction beruht darauf, dass Schwefelzink von Essigsäure, auch von verdünnter, nicht angegriffen wird, also keinen Schwefelwasserstoff entwickelt, während Schwefel- und Salzsäure, selbst in grosser Verdünnung auf Schwefelzink zersetzend einwirken und Schwefelwasserstoff frei machen. Erhitzt man deshalb Essig mit etwas Schwefelzink, so darf, wenn der Essig rein war, kein Geruch nach Schwefelwasserstoff auftreten.

Zu gleichem Zwecke hat Hager Versuche angestellt und empfiehlt nun als das Beste die zuerst von Jorissen angegebene Reaction in der von ihm etwas abgeänderten Form: In einen nicht zu weiten kleinen Reagircylinder giebt man einen grossen oder zwei kleine Tropfen des Gurgunbalsams (ostind. Copaivabalsam) nebst 35—40 Tropfen reiner Essigsäure und erwärmt unter Agitation, um eine möglichst gleichmässige Mischung zu erlangen. Setzt man nun 2, höchstens 3 Tropfen des Essigs hinzu, so tritt bei Gegenwart freier Salzsäure sofort, bei Gegenwart freier Schwefelsäure etwas langsamer blauviolette Färbung ein. Die Färbung erfolgt noch rascher, wenn man die nur 1,5 ccm umfassende Mischung über 60° C. erhitzt.

Diese Reaction ist im Verlaufe von 2—3 Minuten ausführbar, somit die bündigste der bisher bekannt gewordenen Proben auf freie Mineralsäuren. Sie ist ferner verwendbar, um die freie Schwefelsäure von der gebundenen in den Bisulfaten des Kalis und Natrons zu unterscheiden, denn letztere giebt keine Reaction in der eben beschriebenen Weise. (*Pharm. Centralh.* 27, *285 und 293.*)

Ueber Mutterkornpräparate. — Im Archiv Band 223, S. 849 wurde bereits über die Auslassungen Kobert's über den Werth der verschiedenen Mutterkornpräparate referirt; derselbe hat seine Versuche an den verschiedensten Thieren fortgesetzt und kommt nun zu dem Resultat, dass die wehenerregenden Wirkungen des Mutterkorns nicht von der Substanz ausgehen, welche die Hauptmasse des Bonjean'schen Extractes, des Wernich'schen dialysirten Ergotins, des Extractum Secalis cornuti Ph. Germ. etc. ausmachen; in allen diesen Präparaten ist, wie auch in der Sclerotinsäure von Podwyssotzki und Dragendorff, hauptsächlich Ergotinsäure enthalten und diese ist nach der angegebenen Richtung hin ganz wirkungslos. Nicht minder werthlos hat Verf. das von Tanret entdeckte Ergotinin befunden.

Die wehenerregenden Wirkungen kommen einzig und allein dem frisch geernteten Mutterkorn in Substanz, sowie zwei darin enthaltenen, aber allerdings noch nicht chemisch rein dargestellten Substanzen zu, welche Verf. Sphacelinsäure und Cornutin benannt hat. Cornutin ist eine das Ergotinin begleitende basische Substanz im Mutterkorn, welches ähnlich wie das Ergotinin dargestellt wird, aber löslicher als dieses ist und nach dem Abscheiden des krystallisirten und amorphen Ergotinins in der Mutterlauge bleibt. Die Sphacelinsäure (so genannt, weil sie beim Zustandekommen des Mutterkornbrandes [ὁ σφακελος] wesentlich mitbetheiligt ist) ist eine Harzsäure und als zweites saures Princip neben der Ergotinsäure im Mutterkorn enthalten; sie ist wie alle Harzsäuren nicht krystallissirbar und wurde vom Verf. in Gestalt eines alkoholischen Extractes, aus welchem das Cornutin mit salzsaurem Wasser ausgezogen worden war, angewendet.

Wie a. o. a. O. bereits erwähnt, hat Verf. im vorigen Jahre unter dem Namen Extractum cornutino-sphacelinicum ein Mutterkorn-Präparat in den Handel bringen lassen, welches Sphacelinsäure und Cornutin enthält; dasselbe erwies sich jedoch nach einigen Monaten als fast wirkungslos und da der Grund des Unwirksamwerdens in der halbflüssigen Form des Präparates zu liegen scheint, so will Verf. das in diesem Jahre frisch herzustellende Extract sogleich zu Pillen verarbeiten und diese mit einer impermeablen Hülle versehen lassen. Auf solche Weise hofft er die Wirksamkeit des Präparates von einem Jahr zum andern zu erhalten. Dieses Unwirksamwerden betrifft übrigens nach Verf. ebenso auch das Mutterkorn in Substanz, gleichgültig wie dasselbe aufbewahrt wird und ob es von einem Theile seines Fettes befreit worden ist oder nicht.

Schliesslich hat Verf. auch das seit geraumer Zeit von Nord-Amerika als Ersatzmittel des Mutterkorns warm empfohlene sogen. Maismutterkorn — Ustilago Maïdis — in das Bereich seiner Untersuchungen gezogen und sich sowohl an den käuflichen amerikanischen Präparaten, als auch an dem in der Umgegend von Strassburg gewachsenen Maismutterkorn und den daraus nach allen Regeln der Kunst dargestellten Präparaten überzeugt, dass die Verwendung von Ustilago Maïdis für den Geburtshelfer gar keinen Werth hat. (*Nach Pharm. Zeit.* **31**, *323.*)

Natrium bicarbonicum mit Natriumthiosulfat und Arsen verunreinigt. — Durch den schlechten Geschmack eines mit dem officinellen Natrium bicarbonicum hergestellten Brausepulvers aufmerksam gemacht, prüfte E. Mylius das Natriumbicarbonat und fand dasselbe mit Natriumthiosulfat verunreinigt. Der Nachweis ist einfach; das Präparat wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und arsenfreies Zink zugesetzt, der sich entwickelnde Wasserstoff reducirt die Thioschwefelsäure zu Schwefelwasserstoff und dieser färbt Bleiacetat, womit das das Reagirglas bedeckende Papier getränkt ist, schwarz.

Bei dieser Gelegenheit fand nun auch Verf., dass die von der Pharmakopöe vorgeschriebene Prüfung der Präparate auf Arsen nicht ganz correct ist. Dieselbe soll so ausgeführt werden, dass der zu untersuchenden Flüssigkeit in einem Reagirglas Jodlösung bis zur Gelbfärbung zugesetzt wird (damit Sulfite in Sulfate verwandelt und dadurch verhindert werden durch Schwefelwasserstoffbildung einen Irrthum hervorzurufen) und dass man diese oxydirte Lösung zur Wasserstoffentwicklung mittelst Säure und Zink bringt. Entsteht nun auf dem gleichzeitig über das Reagensglas gedeckten, mit Silbernitratlösung betupften Papier eine Schwarzfärbung des Silbernitrats, so wird angenommen, H^3As habe diese Schwärzung bewirkt. Allein dies kann trotz Jodzusatzes doch auch noch Schwefelwasserstoff bewirkt haben, dann nämlich, wenn Thiosulfat vorhanden war. Denn wenn auch Sulfite durch Jod zu Sulfaten oxydirt werden, so bildet sich aus der Thioschwefelsäure doch unter denselben Umständen nur Tetrathionsäure. Diese aber wird durch Zink und Säure sogleich wieder in Thioschwefelsäure und letztere zu Schwe-

felwasserstoff reducirt, der dann eine Schwärzung des Silbernitrats bewirken muss, auch wenn Arsen nicht vorhanden war. Will man diesen Zweifel vermeiden, dann muss man an Stelle der Jodlösung zur Oxydation Kaliumpermanganat anwenden, wodurch Thioschwefelsäure oxydirt wird.

Im vorliegenden Natriumbicarbonat betreffenden Falle lag, da Thioschwefelsäure vorhanden war, der Gedanke sehr nahe, ob nicht etwa auch Arsen vorhanden sein möchte und Verf. fand dasselbe in der That. Er sättigte 300 g Natrium bicarbonicum mit reiner arsenfreier Schwefelsäure, verdünnte genügend mit Wasser und leitete Schwefelwasserstoff ein. (Letzteres mochte kaum nothwendig sein, da anzunehmen war, dass das Arsen als Schwefelarsen zugegen war.) Nach zwei Tagen hatte sich ein Schlamm abgesetzt, der etwaiges Schwefelarsen enthalten musste. Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Ammoniak ausgezogen, die Lösung eingedampft, mit rauchender Salpetersäure der Rückstand oxydirt, verdampft, in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, abfiltrirt, mit Bromwasser gelöst, verdampft und mit dem Rückstand die verschiedenen Arsenprüfungen ausgeführt. Es waren nur Milligramme Schwefelarsen erhalten worden, aber immerhin dürfte auch diese Verunreinigung ernster sein, als die meisten derjenigen, welche von der Pharmakopöe vorgesehen und von vielen Revisoren mit würdevollem Ernste aufgesucht werden. (*Pharm. Centralh.* **27**, *268.*)

Bequeme Herstellungsweise des Sauerstoffs. — Man bringt in eine Gasentwickelungsflasche 1 kg käufliches Wasserstoffsuperoxyd (3 Procent) und $^1/_2$ kg verdünnte (1 : 5) Schwefelsäure. In dies Gemisch lässt man durch einen, am unteren Ende umgebogenen und in eine Spitze ausgezogenen Tropftrichter eine Lösung (1 : 16) von übermangansaurem Kali einfliessen, von welcher man auf die oben erwähnte Menge circa 56 g des festen Salzes benöthigt und daraus 20 l Sauerstoff erzielt. (*Industrie-Bl.* **23**, *144.*)

Der Leidenfrost'sche Versuch als Grundlage einer neuen Art und Weise, Flüssigkeiten aller Art ohne Verlust zur Trockne zu verdampfen. Auf Seite 262 dieses Jahrgangs des Archivs ist über die Versuche Ziegler's berichtet worden, Flüssigkeiten mittelst des Leidenfrost'schen Versuches auf ihre Flüssigkeit zu prüfen. E. Bohlig schlägt vor, bei Wasseruntersuchungen die Verdampfung grösserer Mengen Flüssigkeit auf Grund dieses Phänomens vorzunehmen. Man bringt eine flache Platinschale über der Gaslampe in helle Rothgluth, misst 50 ccm des betreffenden Wassers ab und lässt mittelst eines Glasröhrchens die Flüssigkeit in der Weise in die Schale tröpfeln, dass die einzelnen Tropfen sich sofort zu einer einzigen rotirenden Flüssigkeitskugel vereinigen, die immer ziemlich den gleichen Umfang besitzt und nicht spritzt. Die Operation geht ausserordentlich glatt und elegant vor sich und man hat nur darauf zu achten, dass die Schale in voller Gluth bleibt und die Tropfen recht regelmässig aufeinander folgen. Sind die 50 ccm Wasser zugesetzt, rotirt die trüb und kleiner werdende, erbsenähnliche Kugel immer langsamer und liegt schliesslich ohne Haftstelle in der Schale, worauf man die Flamme abstellt und das Kügelchen vor dem Wiegen noch eine kurze Zeit einer Temperatur von 180° aussetzt. — Da eine eigentliche Berührung der zu verdampfenden Flüssigkeit mit der Gefässwandung nicht stattfindet, so können auf beschriebene Weise alle Flüssigkeiten abgedampft werden, die bei 70—80° noch keine Zersetzung erleiden, ohne dass das glühende Platin- oder Silbergefäss angegriffen würde. (*Zeit. f. anal. Chemie* **25**, *187.*)

Zur Bestimmung des Phenols in roher Carbolsäure hat Toth folgende Modification der Koppeschaar'schen Methode ausgearbeitet: 20 ccm roher Carbolsäure werden in ein Becherglas gegeben, mit 20 ccm Kalilauge von 1,25 bis 1,30 spec. Gew. versetzt, gut durchgeschüttelt und stehen gelassen. Nach einer halben Stunde wird mit Wasser auf $^1/_4$ Liter verdünnt; die hierbei sich ausscheidenden theerigen Bestandtheile der rohen Carbolsäure werden durch Filtriren getrennt, dann wird der Rückstand so lange mit lauwarmem Wasser

ausgewaschen, bis sich keine alkalische Reaction mehr zeigt. Filtrat und Waschwasser werden mit Salzsäure schwach angesäuert, wobei die Farbe der Flüssigkeit ins Bräunliche übergeht (wird die Flüssigkeit beim Ansäuern trübe, so hindert das die nachfolgende Titration nicht) und verdünnt dann auf 3 Liter. 50 ccm dieser Lösung werden mit 150 ccm der nachstehend angegebenen Bromlösung und dann noch mit 5 ccm concentrirter Salzsäure versetzt; nach etwa 20 Minuten, während dem man öfters umschüttelt, giebt man 10 ccm Jodkaliumlösung hinzu, lässt 3—5 Minuten stehen, versetzt dann mit etwas Stärkelösung und titrirt nun mit unterschwefligsaurem Natron.

Die zum Titriren benutzten Lösungen haben folgende Zusammensetzung: die Bromlösung soll 2,040 g bromsaures Natron und 6,959 g Bromnatrium in einem Liter gelöst enthalten; die Jodkaliumlösung soll 125 g im Liter enthalten; die Natriumthiosulfat-Lösung soll 9,763 g im Liter enthalten, welche gerade 5 g Jod entsprechen. (*Zeit. f. anal. Chemie* **25**, *160.*)

Zur Thalleiochinreaction. — Dieser Reaction bedient man sich bekanntlich zur Constatirung der Identität der Chininsalze, indem man etwas des für sich oder mit Hülfe von Säure gelösten Salzes mit Chlorwasser schüttelt und sofort Ammoniak im Ueberschuss zusetzt, wo dann die schön grüne Farbe sich alsbald einstellt. Da nun aber genügend starkes Chlorwasser nicht immer zur Hand ist, so schlägt G. Vulpius vor, die Probe mit einer Chlor direct entwickelnden Mischung vorzunehmen und folgendermassen zu verfahren: Man bringt in ein trockenes, etwa 25 ccm haltendes Reagensglas 0,02 g Kaliumchlorat und dazu 4 Tropfen officineller Salzsäure, erwärmt nun die mit 2 Tropfen Wasser verdünnte Mischung im Wasserbade oder über der Flamme, bis die Gelbfärbung der Flüssigkeit nicht mehr zunimmt und die Gasentwickelung in derselben sichtlich aufgehört hat, wozu nur einige Sekunden erforderlich sind, lässt nun 5 ccm kaltes Wasser zufliessen und schüttelt tüchtig um, wodurch das den Reagircylinder füllende Chlorgas absorbirt wird und man ex tempore sich eine starke Chlorlösung bereitet hat. In diese giebt man 0,01 g des betreffenden Chininsalzes, schüttelt gut durch, verdünnt mit weiteren 5 ccm Wasser und giesst jetzt 1 ccm Ammonlösung oben auf, wo dann sofort und ausnahmslos die tiefgrüne Färbung entsteht und sich allmählich nach dem Boden des Cylinders hin verbreitet. Die ganze Sache erfordert sehr wenig Zeit, nur ist es nöthig, um die Reaction gut und sicher zu erhalten, ganz genau in der beschriebenen Weise zu verfahren.

Nach E. Mylius lässt sich die Thalleiochinreaction in noch kürzerer Zeit ausführen und gelingt ebenfalls mit voller Sicherheit, wenn man 0,01 g Chininsalz oder weniger mit dem Volumen nach eben so viel chlorsaurem Kalium und einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf einem Uhrglase verreibt, dann Ammoniak im Ueberschuss zusetzt und umrührt; eine dunkelgrüne Lösung ist das Resultat. (*Pharm. Centralh.* **27**, *280 u. 291.*) *G. H.*

Vom Auslande.

Strychninsulfosäuren erhielt Guareschi beim Behandeln von Strychnin mit Schwefelsäure, und zwar eine Monosulfosäure, wenn englische Schwefelsäure bei 120—130°, eine Disulfosäure, wenn rauchende Schwefelsäure einwirkte. Die resultirenden, mehr oder weniger braun gefärbten Flüssigkeiten werden nach dem Verdünnen mit Wasser nicht mehr durch Alkalien, wohl aber nach dem Neutralisiren mit Natriumcarbonat durch Säuren gefällt und man kann aus den so abgeschiedenen Sulfosäuren durch Behandeln mit Baryumcarbonat leicht die Barytsalze derselben gewinnen. (*Ann. Chimic. e Pharmacol. 1886, p. 65.*)

Fehling'sche Lösung in ihrer vielseitigen Anwendbarkeit zur klinischen Harnuntersuchung ist von Jolly zum Gegenstand einer Publikation gemacht worden. Dieselbe kann nämlich dienen zum Nachweis von Peptonen, Harnsäureüberschuss, Phosphorsäureüberschuss und Glycose.

Zunächst wird 1 ccm Fehling'scher Lösung mit 10 ccm Harn gemischt und die trübe, blaue Mischung bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Entsteht dabei ein blassgelber flockiger Niederschlag, in einer bernsteingelben Flüssigkeit schwimmend, so sind Peptone zugegen, wogegen Orangefärbung der Mischung mit Bildung eines ebensolchen Absatzes Glycose anzeigt.

Ferner werden gleiche Volumina Harn und Fehling'scher Lösung zum Sieden erhitzt. Verändert sich die Farbe in Orange, so ist wieder Glycose vorhanden, wenn nicht, so lässt man einige Minuten absetzen. Ist dann die klare Flüssigkeit noch blau und ein blaugrauer Niederschlag am Boden des Glases, so enthält der Harn wenig Harnsäure, befindet sich dagegen über einem graugrünen Bodensatz eine klare grüne Flüssigkeit, so ist ein Ueberschuss von Harnsäure oder Uraten zugegen. Ist der Bodensatz gering, so ist wenig, im entgegengesetzten Falle viel Phosphorsäure im Harn enthalten. (*Journ. de méd. de Par. p. Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, pag. 388.*)

Die Verbrennungsgase der Flammen von Olivenöl, Terpentinöl, Weingeist, reinem und unreinem Leuchtgas im gewöhnlichen, sowie im Bunsenschen Brenner sind von Figuier untersucht und die gefundenen Verbrennungsprodukte nach ihrer Art aufgezählt worden. Auch die Verbrennung ohne Flamme, wie sie beim Contact der betreffenden Dämpfe oder Gase mit einem heissen Platintiegel stattfindet, wurde in den Kreis der Untersuchung gezogen. Ohne im Einzelnen auf die Angaben, welche sich ja auf einen schon längst von anderer Seite gründlich studirten Gegenstand beziehen, näher eingehen zu wollen, soll nur hervorgehoben werden, dass unter den Verbrennungsprodukten ein gewisser Antagonismus zwischen Salpetersäure und Salpetrigsäure einerseits und Blausäure, Ameisensäure und Essigsäure auf der anderen Seite zu bestehen scheint, mit anderen Worten, dass beide Gruppen unter verschiedenen thermischen Bedingungen entstehen. Die Bildung von Blausäure aus dem in der Flamme abgeschiedenen Kohlenstoff durch Hinzutreten des atmosphärischen Stickstoffs wird als erwiesen angenommen. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 374.*)

Cognac ist in der Menge von 300 Litern, welche 25 Jahre alt und nachgewiesenermaassen unverfälscht waren, von Ordonneau durch Fraktionirung und Einzelbestimmung auf seine Bestandtheile untersucht worden. Dabei wurden gefunden im Hektoliter

Essigäther	35,0 g
Acetaldehyd	3,0 -
Acetal	35,0 -
Propylalkohol	40,0 -
Butylalkohol	218,6 -
Amylalkohol	83,8 -
Heptylalkohol	1,5 -
Propion- etc. Säureäther	3,0 -
Oenanthäther	4,0 -
Aminbasen	4,0 -

Es befanden sich Aldehyd, Essigäther, Acetal nebst etwas Propion- und Buttersäureäther im Vorlauf. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 368.*)

Dorschfleisch wird häufig und zwar besonders bei Süd- und Westwind auf dem Transport von den Fischgründen nach den Importhäfen von einer eigenthümlichen Veränderung befallen, welche sich hauptsächlich in der Nähe des Rückgrats durch eine von Blassrosa bis zum Orangeroth ansteigende Färbung zu erkennen giebt und den Marktwerth der Waare sehr herabsetzt. Nach Carles liegt die Ursache dieser Erscheinung in dem massenhaften Auftreten bestimmter Mikrococcusarten. Man kann der Sache einigermaassen vorbeugen durch sorgfältiges Abwaschen der ausgenommenen Fische, durch Verwendung von Steinsalz statt Seesalz zum Einsalzen, durch rasche Entfernung aller faulenden Stoffe aus der Nähe der Fische, durch Desinfection

der Transportschiffe mit schwefliger Säure und durch Abwaschen des Fischfleisches mit derselben, wodurch sogar die schon vorhandene Färbung beseitigt werden kann. Ein nachtheiliger Einfluss so verändertem rothen Fischfleisches ist zwar schon behauptet, aber weder direct noch indirect erwiesen worden. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 308.*)

Zinkvitriol ist in der Strafanstalt einer Stadt des westlichen Frankreich von der mit Besorgung der Hausapotheke betrauten Ordensschwester monatelang anstatt Glaubersalz als Abführmittel verabreicht worden in Folge eines Irrthums bei Bereitung der vorräthig gehaltenen Lösung. Man hatte wohl beobachtet, dass die Kranken sich häufig nach Darreichung des Mittels erbrachen, bekümmerte sich aber nicht weiter darum, bis einmal bei einem kräftigen Manne keine Ausleerungen stattfanden, wohl aber ausgesprochene Vergiftungssymptome auftraten und nach wenigen Stunden der Tod erfolgte. In Leber und Milz wurden nach Zepetit bedeutende Zinkmengen gefunden. Die Ordensschwester kam mit einigen Franken Strafe davon. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 360.*)

Essigäther und Chlormagnesium bilden mit einander nach Allain-le-Canu eine feste, sehr schwierig auszutrocknende, krystallisirbare Verbindung, welche erhalten wird durch einfaches Auflösen von völlig entwässertem Chlormagnesium in dem Essigäther, wo sich dann in der sehr dick gewordenen Flüssigkeit zahlreiche Krystalle der erwähnten Verbindung bilden, deren Zusammensetzung auf eine Verbindung von 4 Mol. Chlormagnesium mit 5 Mol. Essigäther hindeutet. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, pag. 335.*)

Ein inactives Borneol haben durch Erhitzen von Tereben mit seinem 2½fachen Gewicht Eisessig Bouchardat und Lafont in einer dem Driobalanopscampher sehr ähnlichen Gestalt erhalten. Dieselben gewannen ferner durch Einwirkung von Essigsäure oder Acetaten auf Terpentinöl eine Reihe neuer einatomiger Alkohole. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 331.*)

Sulfofuchsin hält als neuestes Weinfärbemittel die französischen Chemiker und Untersuchungslaboratorien fortgesetzt in Athem. Blarez scheint eine gute Unterscheidungsweise dieses Farbstoffes von anderen Theerfarben rother Nüance gefunden zu haben. Wenn man nämlich den betreffenden Rothwein, welcher im Falle sehr intensiver Färbung durch Verdünnung mit einer kalt gesättigten und mit etwas überschüssiger Weinsäure versetzten Lösung von Weinstein auf die Durchschnittsfarbe des Rothweins gebracht wird, in der Menge von 20 ccm mit 5 g Bleihyperoxyd einige Minuten schüttelt und die Mischung auf ein Filter bringt, so wird nur dann ein rothes Filtrat erhalten, wenn mit Sulfofuchsin gefärbt war. In allen anderen Fällen läuft, soweit es sich um Theerfarben handelt, die Flüssigkeit farblos ab. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 314.*)

Cyanammonium kann auf einem neuen synthetischen Wege nach Figuier gewonnen werden, indem man durch ein Gemenge von 1 Volumen Formen mit 2 Volumen Stickstoff elektrische Funken schlagen lässt. Auch dunkle Entladungen haben den gleichen Effect: $CH^4 + N^2 = CN.NH^4$, d. h. Bildung von Cyanammonium. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 314.*)

Irvingia Oliveri, ein grosser in Cochinchina einheimischer Baum aus der Familie der Simarubeen, liefert nach Vignoli den dortigen Einwohnern ein butterartiges Fett, welches aus den mandelartigen Samen der Früchte in ziemlich primitiver Weise durch eine Art unvollkommener Pressung erhalten wird. Dieses Cay-Cay-Fett schmilzt bei etwa 36°, ist graugelb, bleicht an der Luft, besitzt einen unangenehmen Geruch, löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln der Fette, sowie auch in heissem Weingeist. Es wird am Produktionsort zur Herstellung von Kerzen verwendet. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 312.*)

Cortex Fructus Aurantii ist von Tanret auf seine chemischen Bestandtheile genau untersucht worden, wobei mancherlei Neues zu Tage kam. Er fand nämlich:

1) Hesperinsäure, eine schwache, krystallisirbare, geschmacklose Säure von der Formel $C^{44}H^{28}O^{14}$.

2) Aurantiamarinsäure, $C^{20}H^{12}O^{8}$, ein sehr bitter schmeckender, wenn gleich in Wasser fast unlöslicher Körper vom Charakter einer Harzsäure.

3) Eine andere, gleichfalls bittere, aber besonders auch scharf schmeckende harzartige Säure.

4) Isohesperidin, $C^{44}H^{26}O^{24}.5H^{2}O$, ein in mikroskopischen Nadeln krystallisirendes Glycosid von leicht bitterem Geschmack, welches entwässert zwar die Zusammensetzung mit dem Hesperidin theilt, von diesem aber durch ausgesprochene Charaktere differirt.

5) Aurantiamarin, ein amorphes, sehr bitteres, leicht in Wasser und Weingeist lösliches Glycosid, in seiner Zusammensetzung dem Hesperidin sehr nahe stehend und dessen Löslichkeit, sowie diejenige der oben genannten harzartigen Säuren in kaltem Wasser vermittelnd.

6) Das schon länger bekannte Hesperidin.
(*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 304.*)

Fünffach Fluorphosphor war nach der bisherigen von Thorpe angegebenen Bereitungsweise aus Dreifachfluorarsen und Fünffach Chlorphosphor nur unvollständig rein zu erhalten. Moissan lässt deshalb einen Ueberschuss von Dreifachfluorphosphor bei -15^{0} auf Brom wirken, wobei eine bernsteingelbe flüssige Verbindung von der Zusammensetzung $PFl^{3}Br^{2}$ entsteht, welche sich allmählich in folgender Weise spaltet: $5PFl^{3}Br^{2} = 3PFl^{5} + 2PBr^{5}$. Letzterer Körper ist fest, ersterer bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, nicht brennbar, raucht an der Luft, riecht stechend und wird von Wasser absorbirt; spec. Gewicht: 4,5, also etwas mehr als die theoretische Berechnung angiebt. Bei 13^{0} wird der Fünffach Fluorphosphor durch einen Druck von 12 Atmosphären flüssig, während bei 125 Atmosphären und einer Temperatur von 16^{0} der kritische Punkt erreicht wird. Durch Aufhebung des Drucks wird ein Theil der Verbindung im festen Zustand erhalten. Besonders bemerkenswerth erscheint, dass dieses Fluorid Glas, sowie überhaupt Silicate nicht angreift. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 301.*)

Dr. *G. V.*

Verunreinigung von Kaliumhydrat mit Kaliumnitrit. — W. Dunstan untersuchte ein Kalium causticum fusum, welches, als Reagens gebraucht, verschiedene ungewöhnliche Reactionen hervorgerufen hatte; es stellte sich heraus, dass ein Gehalt an Nitrit Schuld hieran war. Das Aetzkali machte nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure reichlich Jod aus Jodkalium frei, gab ferner eine starke Reaction mit Eisenvitriol und verschiedene andere Reactionen, welche auf die Gegenwart von salpetriger Säure schliessen liessen. Die Menge derselben wurde durch Titriren mit Kaliumpermanganat bestimmt, und bei verschiedenen Handelssorten zu 0,34; 0,47; 0,56; 0,74; 1,0 gefunden. Die Sorten enthielten auch Nitrat, ferner gegen 4,5 Procent Chlorid, Kieselsäure und Thonerde. Die Gesammtalkalimenge betrug 78 bis 79 Procent. Den Ursprung des Gehaltes an Nitrit erklärt sich Dunstan entweder aus einer desoxydirenden Wirkung auf das Nitrat in der Hitze, oder aus einer oxydirenden Wirkung des geschmolzenen Kaliumhydrats auf organische stickstoffhaltige Verbindungen.

Das durch Alkohol gereinigte Kaliumhydrat fand übrigens Dunstan vollständig rein. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 778.*)

Werthbestimmung der Belladonnapräparate. — Den verschiedenen, im Laufe des letzten Jahres über diesen Gegenstand erschienenen Arbeiten reiht sich eine weitere von Dunstan und Ransom an, welche die Werthbestimmung des alkoholischen Extractes behandelt. Der zur Abtrennung der Gesammtalkaloïde eingeschlagene Weg ist der folgende: 2 g Extract werden

bei gelinder Wärme in mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst, filtrirt, der Rückstand mit angesäuertem Wasser so lange gewaschen, bis im Filtrat durch Jodjodkalium kein Niederschlag mehr entsteht. Das klare Filtrat wird ammoniakalisch gemacht und zweimal mit seinem halben Volumen Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wird jetzt wieder mit saurem Wasser behandelt und dieses dann abermals nach dem Versetzen mit Ammoniak durch Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms trocknet man bis zum constanten Gewicht.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate ergeben beim normalen alkoholischen Extract Schwankungen von 1,65 bis 4,45 Procent Alkaloïd. Der Wassergehalt wurde von 16,0 bis 21,6 gefunden und der Alkaloïdgehalt auf trocknes Extract berechnet zu 2,04 bis 5,67 Procent.

Wie verschieden der Procentgehalt des Extractes an Alkaloïd je nach der Bereitungsweise war, bewiesen Versuche, welche mit einem alkoholischen und mit einem nach der englischen Pharmakopöe hergestellten Extract angestellt wurden. Das erstere enthielt 2,8, das letztere 1,7 Procent Alkaloïd. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 777.*)

Aprikosen-, Pfirsich- und Wallnussöl. — Th. Maben hat drei Proben echter Oele genannter Pflanzen untersucht und mögen die Resultate der Untersuchung als ein Beitrag zu der noch immer nicht gelösten Frage der Untersuchung fetter Oele hier Platz finden.

Aprikosenöl: Es ist klar, von blassgelber Farbe, ähnlich dem Mandelöl, aber etwas dunkler. Es hat einen schwachen Geruch nach Blausäure und einen milden mandelartigen Geschmack. Das spec. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,9204, während das Mandelöl nur 0,918 hat. Der Gefrierpunkt liegt sehr tief, tiefer als der des Mandelöls, bei — 20° C. konnte noch kein Festwerden beobachtet werden. Starke Salpetersäure bringt eine kaffeebraune, Schwefelsäure eine hellbraune, nach 2 Stunden in dunkelbraun übergehende Farbe hervor. Bei der Elaidinprobe wird eine hellgelbe harte Masse erhalten, die Erhärtung tritt nach zwei Stunden ein. Tausend Theile Oel brauchen zur Verseifung 181,4 Theile Kaliumhydrat. (Mandelöl = 183). Ferner wurde die lösende Kraft auf Brom nach der von Mills angegebenen Methode untersucht. Hundert Theile Oel absorbiren 70 Theile Brom (Mandelöl = 53,74 Theile).

Pfirsichkernöl: Sehr ähnlich dem vorhergehenden, doch etwas dunkler von Farbe und stärker von Geruch und Geschmack. Spec. Gew. = 0,9232. Erstarrungspunkt unter demjenigen des Mandelöls. Bromabsorption 77 Procent, nach Mills 25,4 Procent; die Elaidinprobe giebt nach zwei Stunden eine feste butterartige Masse. Zinkchlorid giebt eine purpurbraune Färbung.

Nach Maben kann eine Beimischung von 10 Procent Aprikosen- oder Pfirsichkernöl zum Mandelöl leicht entdeckt werden und hält er für das beste Reagens das Zinkchlorid. Dieses Reagens hat keinen Einfluss auf reines Mandelöl, giebt aber mit den Gemischen der genannten Verfälschungen eine citronengelbe Farbe.

Wallnussöl: Es hat im Aeussern sehr viel Aehnlichkeit mit Mandelöl, kann aber zum Vermischen mit diesem schwerlich verwendet werden, da es ein trocknendes Oel ist. Es hat einen nussartigen Geruch und einen etwas unangenehmen, scharfen Geschmack. Das spec. Gewicht ist 0,9264, der Erstarrungspunkt etwa — 27° C. Zinkchlorid giebt eine schmutzig braune Farbe, und die ganze Menge des Oels erstarrt bei der Elaidinprobe. Die Bromabsorption beträgt 90,5 Procent.

Das als Reagens angewandte Zinkchlorid wird in der Weise bereitet, dass man eine concentrirte Lösung von Zinkoxyd in starker Salzsäure macht. Fünf Tropfen des Reagens werden mit zehn Tropfen Oel vermischt und mit einem Glasstab durcheinandergerührt. Einige Oele, wie Mandelöl und Rüböl, geben keine Veränderung, andere dagegen, wie die oben genannten, geben Farbenreactionen. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 797.*) Dr. *O. S.*

C. Bücherschau.

Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmacognosie, Pharmacie und Toxicologie, herausgegeben von Dr. Heinrich Beckurts, o. Lehrer der pharmac. und analyt. Chemie an der herzogl. technischen Hochschule zu Braunschweig, 18. und 19. Jahrgang (1883 und 1884). — In den letzten Tagen ist der Schluss des 18. und 19., die Jahre 1883 und 1884 umfassenden Jahrgangs des Jahresberichts über die Fortschritte der Pharmacognosie, Pharmacie und Toxicologie erschienen und in Gestalt eines stattlichen Bandes von mehr denn 1300 Seiten in die Hände der Abonnenten gelangt. Gestattet schon der äussere Umfang des Werkes einen Schluss auf die Fülle des Materiales, welches der Herr Verf. kritisch gesichtet und nach bestimmten Gesichtspunkten geordnet in dem vorliegenden Bande niedergelegt hat, so ist dies naturgemäss noch weit mehr der Fall, wenn man sich der Mühe unterzieht, das Werk mit Aufmerksamkeit durchzublättern. Jeder, der wie der Verf. dieser Zeilen sich häufig in der Lage befindet, den Beckurts'schen Jahresbericht zur Orientirung zur Hand zu nehmen, wird mit Befriedigung die Sorgfalt und Sachkenntniss constatiren, mit welcher die zahllosen Artikel des Jahresberichtes ausgewählt und abgefasst sind.

Bei dem umfangreichen Arbeitsgebiete, über dessen wissenschaftliche Fortschritte sich der Beckurts'sche Jahresbericht verbreitet, liegt es in der Natur der Sache, dass hierbei eine kritische Auswahl zwischen den wichtigen und weniger wichtigen Dingen und zwischen wissenschaftlichen und praktischen Errungenschaften, die den Apotheker direct interessiren und solchen, die es weniger oder gar nicht thun, getroffen werden muss. Es ist dies eine Aufgabe, die sich in dem vorliegenden Falle um so weniger leicht gestaltet, als der Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmacognosie, Pharmacie und Toxicologie, wie theils ja bereits in dem Titel liegt, nicht nur von Apothekern und speciell pharmaceutischen Fachgenossen benutzt wird, sondern sich auch vielfach in der Hand des Chemikers, Botanikers und Mediciners, speciell des Pharmacologen, befindet. Der Herr Verf. hat jedoch diese Aufgabe, soweit es sich bei einer Durchsicht und bei öfterem Gebrauch von Seiten des Ref. beurtheilen lässt, mit viel Geschick und grosser Umsicht gelöst, und wohl immer in dieser Beziehung das Richtige getroffen.

Der vorliegende Bericht, welcher in der angedeuteten Richtung die wissenschaftlichen Forschungsresultate aus den Jahren 1883 und 1884 zusammenstellt, unterscheidet sich bezüglich des Inhalts sehr wesentlich von dem Berichte über die Jahre 1881 und 1882. Der ursprüngliche Plan hat zunächst insofern eine Erweiterung erfahren, als die Untersuchungen der Nahrungs- und Genussmittel in einem besonderen Abschnitte zusammengestellt sind, eine Neuerung, die in Rücksicht auf die Wichtigkeit dieses modernen Arbeitsfeldes, wohl allseitig mit Freuden begrüsst werden wird. Eine weitere Bereicherung besteht darin, dass der vorliegende Bericht, ebenso wie die früheren, von Dragendorff herausgegebenen, eine Uebersicht über die umfangreiche Literatur aus den Gebieten der Pharmacognosie, Pharmacie und Toxicologie, sowie zum Theil auch eine kritische Besprechung derselben, enthält.

Als eine recht zweckmässige Neuerung muss es endlich begrüsst werden, dass der Herr Verf. bei den einzelnen Referaten in der Regel nicht nur die Zeitschrift angegeben hat, in der die betreffende Arbeit zuerst als Original erschien, sondern auch eine Anzahl von denen, die dieselbe im Auszuge abdruckten. Bei der Unzahl von Zeitschriften, die gegenwärtig auf den verschiedenen Gebieten erscheinen, ist es kaum noch möglich, dieselben alle im Original zu Gesicht zu bekommen.

Ueber den Inhalt der ersten Hälfte des vorliegenden Berichtes über die Jahre 1883 und 1884 ist bereits in dieser Zeitschrift (vgl. Archiv **223**, 556)

berichtet worden. Es mag daher an dieser Stelle nur noch des reichen Materiales gedacht werden, welches in der zweiten Hälfte des Berichtes zusammengestellt ist. Letztere beginnt mit dem Abschnitt „Pharmacie“, behandelt hiervon zunächst das Allgemeine, die Apparate und Manipulationen und bespricht sodann die chemischen Präparate. Die chemischen Präparate ihrerseits werden eingetheilt in a. Metalloide und deren anorganische Verbindungen; b. Metalle und deren anorganische Verbindungen und c. organische Verbindungen. In Rücksicht auf Zahl und Mannigfaltigkeit werden letztere in folgender übersichtlichen Anordnung besprochen: I. Methanderivate. a. Kohlenwasserstoffe der Formel $C^n H^{2n+2}$ und Substitute derselben; b. Einsäurige Alkohole, Aether, Ester und Substitute derselben; c. Fettsäuren der Formel $C^n H^{2n} O^2$, Aldehyde, Ketone und Substitutionsprodukte derselben; d. Säuren der Formel $C^n H^{2n} O^3$; e. Dreisäurige Alkohole der Formel $C^n H^{2n+2} O^3$; f. Säuren der Formeln $C^n H^{2n-2} O^4$, $C^n H^{2n-2} O^5$, $C^n H^{2n-2} O^6$, $C^n H^{2n-4} O^7$; g. Polyvalente Alkohole; h. Kohlehydrate; i. Einsäurige Alkohole der Formel $C^n H^{2n} O$ und zugehörige Verbindungen (Fette). II. Cyanverbindungen. III. Harnstoff. Harnsäure. (Harn). IV. Aromatische Verbindungen. a. Phenole; b. Aromatische Alkohole und zugehörige Verbindungen; c. Styrolverbindungen; d. Verbindungen der Indigogruppe; e. Verbindungen der Naphtalingruppe. V. Aetherische Oele. VI. Campherarten. VII. Gerbstoffe. VIII. Chinolinbasen. IX. Alkaloïde. X. Bitterstoffe. XI. Glykoside. XII. Farbstoffe. XIII. Eiweissstoffe. XIV. Fermente.

An die chemischen Präparate reihen sich die galenischen Präparate an und an diese die Nahrungs- und Genussmittel. Von letzterem wird besprochen: Allgemeines, Milch, Butter, Käse, Fleisch, Fleischconserven, Mehl, Brod, Bier, Caffee, Thee, Cacao, Gewürze, Wein, Alkoholica und Wasser.

Das soeben ausgegebene Schlussheft umfasst die Resultate, welche auf dem Gebiete der Toxicologie zu verzeichnen sind, wobei nicht nur das Allgemeine, die anorganischen und die organischen Gifte berücksichtigt sind, sondern auch die Ptomaïne, das Schlangengift, das Krötengift, das Fischgift etc. Hieran reiht sich die Zusammenstellung der Literatur, die Kritik derselben und endlich ein umfassendes Register.

Der Bericht für 1885 wird von der Verlagsbuchhandlung bereits für Sommer 1886 in sichere Aussicht gestellt. Hoffentlich erweist sich diese angenehme Aussicht als weniger trügerisch, als die, welche die Verlagsbuchhandlung im vorigen Jahre den Abonnenten bezüglich des Erscheinens des 18. und 19. Jahrganges eröffnete.

Möge ein reicher Erfolg die fleissige, ungemein mühsame Arbeit des Herrn Verf. belohnen.

Marburg, im Mai 1886. *E. Schmidt.*

Real-Encyclopädie der gesammten Pharmacie. Handwörterbuch für Apotheker, Aerzte und Medicinalbeamte. Herausgegeben von Dr. E. Geissler, Redacteur der Pharmac. Centralhalle in Dresden und Dr. J. Möller, Privatdocent an der Wiener Universität. Mit zahlreichen Illustrationen in Holzschnitt. 5. bis 10. Lieferung. Wien und Leipzig, 1886, Urban & Schwarzenberg. — Seit der letzten Erwähnung dieses grossen Werkes im 1. Maiheft des Archivs sind zu den bis dahin erschienenen vier Lieferungen weitere sechs, in 3 Doppellieferungen, hinzugekommen. Dies verdient an erster Stelle lobend hervorgehoben zu werden, denn nichts ist mehr geeignet, das Interesse an einem Werke wach zu halten, als ein recht rasches Aufeinanderfolgen der Lieferungen, und nichts verstimmt anderseits den Leser resp. Käufer mehr, als wenn unendlich lange Pausen beliebt werden. Hager's Untersuchungen, Erlenmayer's Lehrbuch der organischen Chemie und noch manches andere Werk lassen sich in dieser Beziehung als Beispiele anführen; man ist dieser Bücher überdrüssig, ehe sie noch vollendet sind.

Der Inhalt eines Werkes darf bei so schnellem Erscheinen selbstverständlich keinen Schaden erleiden; dass dies sehr wohl zu erreichen ist, davon geben die seither erschienenen Lieferungen der Encyclopädie ein glänzendes Zeugniss. Lieferung 5 beginnt mit „Alaunstifte“, Lieferung 10 endet mit „Apotheken-Buchführung“, welcher Artikel noch in der 11. Lieferung Fortsetzung finden wird. An der Hand von 10 Lieferungen darf man wohl ein näheres Eingehen auf den Inhalt des Werkes und eine Beurtheilung desselben unternehmen.

Der erste Eindruck, den die Encyclopädie macht, dürfte wohl allerseits ein höchst befriedigender sein; es erscheint ja auch so bequem, seine ganze Wissenschaft hübsch geordnet vor sich und nichts weiter nöthig zu haben, als dem Alphabet nach irgend einen Namen aufzuschlagen, um die auf das Wort bezügliche Auskunft zu erhalten. Es wird sich nur fragen, ist auch jeder Artikel leicht aufzufinden und wird die Auskunft so ertheilt, wie sie der Apotheker, für welchen doch das Werk in erster Linie geschrieben wird und der wohl auch zum weitaus grössten Theile der Käufer desselben ist, erwarten kann und muss. In ersterer Beziehung bleibt wohl kaum etwas zu wünschen übrig, sobald sich nur der Leser vergegenwärtigt, dass in einem Buche mit alphabetischer Anordnung sich öfters Hinweise nöthig machen, dass kleine Wiederholungen fast unvermeidlich sind und dass alle diejenigen Artikel, die neben ihrer pharmaceutisch-medicinischen Bedeutung auch in rein chemischer oder technischer oder analytischer Beziehung von Wichtigkeit sind, an zwei Stellen zu suchen sind, und zwar einmal unter ihrem lateinischen, d. h. dem von der Pharmac. German. oder Austriaca acceptirten Namen und ein zweites Mal unter ihrem deutschen Namen. Ref. findet, dass hiermit die Frage der Nomenclatur ganz glücklich gelöst ist und führt als Beweis die Artikel „Alaun“ und „Alumen“ an. Rein pharmaceutische Präparate, besonders die galenischen Mittel, werden, wie man aus den vielen mit „Acetum“ anfangenden Artikeln schliessen darf, wahrscheinlich immer und nur unter ihrem lateinischen Namen abgehandelt werden.

Wie steht es nun mit der Auskunft, die sich der Leser in der Encyclopädie erholen will; ist sie kurz und doch erschöpfend oder zu kurz oder zu lang oder gar, was das Schlimmste wäre, zu langathmig? Ref. hält dafür, dass letzteres niemals der Fall, sondern im Allgemeinen das richtige Maass sehr gut getroffen ist. Kurz sind beispielsweise alle Artikel zu nennen, die die Unterschrift von Schlickum tragen; da derselbe es aber in vortrefflicher Weise versteht, bei aller Kürze doch völlig erschöpfend zu sein, so kann man die von ihm gelieferten Artikel nicht als „zu kurz“ bezeichnen. Lang, recht lang wollen dem Ref. einzelne Artikel der pharmakognostischen Mitarbeiter erscheinen, z. B. Aconitum, Aloë, Ammoniacum, Amylum, wobei allerdings zugegeben werden muss, dass der letztgenannte Artikel höchst fleissig bearbeitet worden ist und in seiner Vollständigkeit eine wahre Monographie des Amylum darstellt. Kurz ist wiederum, wenigstens in Anbetracht der Wichtigkeit desselben, der Artikel „Analyse“. Ganz zutreffend ist hier der Ausdruck „kurz“ eigentlich auch nicht; Ref. hätte nämlich unter dem Schlagworte „Analyse“ nicht die Vorführung eines „Ganges der qualitativen Analyse anorganischer Körper“ erwartet, der nicht einmal neu und vollständig ist und im Rahmen einer Encyclopädie auch gar nicht völlig erschöpfend gegeben werden kann, sondern eine in grossen Zügen entworfene Schilderung des Wesens, der Bedeutung und des Werthes der Analyse. Des Wesens der Analyse nach der Richtung hin, dass ausgeführt worden wäre, nach welchen Grundsätzen bei Ausführung jeder Analyse verfahren werden muss, wie man dahin gekommen ist, einen sogenannten systematischen Gang für die Ausführung complicirter Analysen aufzustellen, welche Anforderungen an Gruppenreagentien gestellt werden und warum man auch heute noch dem Gange mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium vor allen anderen den Vorzug giebt. Es waren ferner Regeln zu geben, die sich auf die Anwendung nicht zu grosser und nicht zu kleiner Quantitäten von Reagentien, auf

Ausfällen, Auswaschen und Aehnliches beziehen. Der Bedeutung war zu gedenken, welche die Analyse für die Ausbildung in der Chemie hat, des Werthes endlich, welchen die Analyse für Theorie und Praxis besitzt.

Lang sind wieder viele Artikel der medicinischen Mitarbeiter und einige davon gestattet sich Ref., insbesondere im Vergleich zu den knapp gefassten, für den Apotheker sehr wichtigen Artikeln Ammonium und Antimon, als zu lang zu bezeichnen; deren giebt es besonders in der 9./10. Lieferung, z. B. Antagonismus, Antiblennorrhagica, Antidyscratica, Antiphlogistica, Antiplastica, Antispasmodica, Antitypica u. s. w. Nicht, dass diese Artikel langweilig bearbeitet oder uninteressant wären, ganz im Gegentheil, sie gehören aber in der ihnen gegebenen Ausdehnung nicht in das Werk. Dem Prospect nach soll die „medicinische Terminologie" erklärt werden, die angezogenen Artikel gehen weit darüber hinaus und sind mehr oder minder pharmakologische Abhandlungen. Will ein Apotheker tiefer in die Pharmakologie eindringen, so kann ihm die Encyclopädie doch nicht genügen und ein Arzt anderseits kauft die Encyclopädie gewiss nicht, um Pharmakologie daraus zu lernen, sondern um sich darin über pharmaceutische Themata zu orientiren. Diese Bemerkungen sollen auch nur den rein medicinischen Artikeln gelten und Ref. lässt den 15 Seiten umfassenden Artikel „Antidota" voll passiren, ebenso auch Antisepsis und Antiseptica, weil alles das für den Apotheker ein naheliegendes Interesse hat.

Ref. glaubt sicher, mit den oben entwickelten Anschauungen über den Zweck und die Ausdehnung einer Encyclopädie der Pharmacie nicht allein unter den Apothekern zu stehen, dieselben entspringen auch nur seinem lebhaften und warmen Interesse, welches er an dem schönen Werke nimmt.

Die vorliegenden neuen Lieferungen bieten erstaunlich viel, der Leser wird kaum umsonst an das Werk eine die Pharmacie direct berührende oder mit ihr verwandte Frage thun, ohne völlig befriedigende Antwort zu erhalten; Artikel wie „Anlagerung" findet er überhaupt nicht leicht anderswo. Am öftersten begegnet man in diesen Lieferungen den Namen Benedict, Elsner, B. Fischer, Hartwich, Husemann, Klein, Lewin, Löbisch, Pauly, Schlickum, Schneider, Schröder, Tschirch und Vulpius, sie Alle sind den Apothekern wohlbekannt. Die 10. Lieferung enthält einen höchst interessanten Artikel von Husemann, die „Apotheke" und den Anfang eines (wie es dem Ref. scheinen will, von Dr. G. Hartmann in Magdeburg bearbeiteten) Artikels, die „Apotheken-Buchführung"; derselbe verspricht etwas ganz Vortreffliches zu werden.

Die „Real-Encyclopädie der gesammten Pharmacie" mag hiermit nochmals aufs Beste empfohlen sein.

Dresden. *G. Hofmann.*

Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse. Zum Gebrauche beim Unterricht in Chemischen Laboratorien bearbeitet von Dr. Ludwig Medicus, a. o. Professor an der Universität Würzburg. Dritte Auflage. Tübingen 1886. Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung. — Medicus' Leitfaden der analytischen Chemie wurde bereits früher (Archiv 1882, 716) anerkennend besprochen und sei deshalb hier darauf verwiesen und nur nochmals hervorgehoben, dass derselbe recht geeignet erscheint, um in der Hand des Lehrherrn für die jungen Eleven der Pharmacie als Wegweiser im Gebiete der Analyse dienen zu können. Das Werkchen kostet bei gediegener Ausstattung nur 2 Mark.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 14. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mikroskopische Untersuchung der bekannteren Gespinnstfasern, der Shoddywolle und des Papiers.

Von Dr. H. Focke.

Gespinnstfasern.

Die deutsche Litteratur, welche die mikroskopische Untersuchung der Gespinnstfasern eingehender behandelt, ist keine besonders umfangreiche. Wir verdanken dieselbe zunächst der Thätigkeit von Schacht, Wiesner, Oschatz, Möller, Schlesinger und Grothe. In neuster Zeit ist im Verlag des Centralblattes für Textilindustrie (Berlin) ein Werk erschienen, welches die an der höheren Webeschule zu Mülheim a. Rh. gemachten Beobachtungen zusammenfasst; dasselbe bringt, so weit sie richtig sind, ganz hübsche Zeichnungen, aber zu kurze Beschreibungen. Die vorher erwähnten Autoren haben den Hauptwerth auf die Beschreibung gelegt. Vergleicht man ihre Angaben, so wird man finden, dass dieselben oft nicht unwesentlich von einander abweichen, eine Unannehmlichkeit, welche das Bestimmen einer Faser sehr erschwert. Die Abweichungen haben zum Theil ihren Grund in der Schwierigkeit, die Zellen der Fasern zu isoliren, zum Theil in der Schwierigkeit, authentisches Material zu erhalten. Da mir nun letzteres zu Gebote stand, so unternahm ich es, die häufiger verwendeten Fasern nochmals zu untersuchen, und hoffe ich durch Veröffentlichung der erhaltenen Resultate dem Leser das etwaige Bestimmen eines Materials etwas zu erleichtern. Ich werde dabei stets die von den angeführten Autoren gemachten Beobachtungen berücksichtigen, wenn Abweichungen in den Beschreibungen vorliegen.

Seinem Ursprung nach zerfällt das in der Textilindustrie verwendete Rohmaterial in zwei grosse Gruppen: in vegetabilische und animalische Fasern; letztere wieder in die Unterabtheilungen Haare

und Seide. Bekanntlich unterscheiden sich chemisch beide Gruppen dadurch, dass sich die animalischen Fasern beim Kochen in 10procentiger Natronlauge lösen, die vegetabilischen nicht; dieses verschiedene Verhalten benutzt man häufig zur Isolirung der letzteren. Ausserdem sind die animalischen Fasern stickstoffreich, die vegetabilischen stickstoffarm oder gar stickstofffrei; erstere geben beim Verbrennen hornartigen Geruch, letztere nicht.

I. Vegetabilische Fasern.

Bei der Zusammenstellung möge die mehr oder minder grosse Feinheit der Fasern als Richtschnur für die Reihenfolge dienen.

Baumwolle (Fig. 1).

Die Samenhaare verschiedener Gossypium-Arten, namentlich G. herbaceum, vitifolium, micranthum, arboreum, barbadense und acuminatum. Es sind schwach verdickte, bandartige, flache, häufig um sich selbst gewundene Zellen, die bisweilen gitterartig gestreift erscheinen. In Folge der schwachen (für eine Haarbildung aber eigentlich sehr bedeutenden) Verdickung erscheint die Innenhöhle (das Lumen) sehr gross; dieselbe nimmt meist $^2/_3$ der ganzen Breite ein und findet sich nur selten auf einen engen Kanal reducirt. Eigentliche Porenkanäle sind nicht vorhanden. Die Windungen sind bei der versponnenen Faser gestreckter als bei der unversponnenen. Breite 0,010 — 0,035 mm.*

Flachs, Lein (Fig. 2 *a* u. *b*).

Die Bastfasern des Stengels von Linum usitatissimum L. Die Zellen besitzen sehr regelmässigen Bau; ihre Form ist stets die walzenförmige, unterbrochen durch schwächere oder stärkere Knoten in ziemlich regelmässigen Abständen. Die Zellwand ist gleichmässig und sehr stark verdickt, so dass die Innenhöhle nur einen sehr engen Kanal bildet und daher gewöhnlich nur als dunkle Linie erscheint, bisweilen sogar verschwindet. Die versponnene Faser ist meist längsgestreift, diese Längsstreifung hängt mit dem inneren Bau der Zelle eng zusammen, denn bei allmählicher Abnutzung der Faser im Gewebe zerfällt die Zelle in den Längsstreifen entsprechende Theile. Durch Druck wird die Zelle leicht platt gedrückt. Die Knoten werden durch Färben mit Methylviolet sichtbarer. Breite 0,012 — 0,026 mm.

---

*) Unter „Breite" ist stets der Durchmesser der Faser an ihrer breitesten Stelle zu verstehen.

Nessel (Fig. 3 *a* u. *b*).

Die Bastfasern des Stengels von Urtica dioica L. Dieselben sind sehr schwer zu isoliren, weshalb die Faser trotz Grothe's vielfacher Bemühungen bei uns keine rechte Verwendung findet. Was jetzt als Nesseltuch in den Handel kommt, ist nach Schacht und Wiesner ein feines, entweder nur aus Leinen, oder aus Leinen und Baumwolle bestehendes Gewebe. Nach Schacht[1] soll die Bastzelle Aehnlichkeit mit der Baumwolle besitzen, nämlich platt, zusammengefallen und nicht selten um sich selbst gewunden sein, sich von derselben jedoch durch abwechselnde Erweiterungen und Verengungen unterscheiden. Grothe[2] beschreibt sie als walzenförmigen Cylinder, der verengt endigt, sich aber schnell erweitert; die breiteren Theile sind nach ihm gitterartig gestreift. Nach J. Möller[3] sind die Zellen im Allgemeinen schlauchförmig und reichlich mit feinkörnigen Protoplasmaresten erfüllt; ihr Durchmesser nimmt nach der Spitze zu immer mehr und mehr ab; die Verdickungsschichten besitzen nie Porenkanäle. Die Form der Zellen ist jedoch, je nachdem dieselben mehr der Nähe des Stengelgrundes oder der Stengelspitze entstammen, insofern verschieden, als erstere häufig starke Auftreibungen zeigen. Wiesner[4] und Schlesinger[5] geben keine Beschreibung der Faser.

Die grossen Abweichungen in der Beschreibung seitens der drei Beobachter müssen, namentlich unter Berücksichtigung des allgemeinen Vorkommens der Stammpflanze, Bewunderung erregen. Ein Querschnitt durch den Stengel zeigt jedoch, dass die Bastzellen in der That sehr verschiedene Form besitzen. Die Mehrzahl der in den Bastbündeln eng aneinander liegenden Zellen zeigt nämlich mehr oder minder ovale Form mit ziemlich enger, spaltförmiger Innenhöhle, die Minderzahl mehr rundliche Form mit enger, röhrenförmiger Innenhöhle; die Wandungen beider Formen sind stark verdickt. An der äusseren Peripherie der Bastbündel oder als Bindeglieder zwischen zwei solchen finden sich aber als dritte Form sehr grosse Bastzellen mit weitem Lumen und verhältnissmässig schwach verdickten Wänden. Jeder dieser Form muss natürlich auch eine besondere Längsansicht

1) Schacht, Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe etc., Berlin 1853.
2) Muspratt, Technische Chemie. III. Auflage.
3) Möller, Waarenkunde, Wien 1879.
4) Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, Wien 1873.
5) Schlesinger, Mikroskopische Untersuchung der Gespinnstfasern, Zürich 1873.

entsprechen; die Zellen werden theils walzenförmig, theils schlauchförmig, seltener breit bandartig erscheinen, das Lumen wird meist etwa $^1/_2$—$^2/_3$ des Durchmessers betragen, bisweilen weniger, selten mehr. Die Zellwand fand ich stets ziemlich gleichmässig verdickt, die Verdickungsschicht nie der Länge nach gestreift. Starke Auftreibungen habe ich, ausser vereinzelt an den Enden der Zellen, nicht beobachtet, ebensowenig Knotenbildungen, dagegen häufig schwache Ausbauchungen. Die Zellen laufen meist allmählich in eine Spitze aus. Quer durch die Zellen verlaufende Linien finden sich häufig, der grösste Theil derselben wird aber wohl den so schwer zu entfernenden Parenchymzellenresten zuzuschreiben sein. Das Lumen der weiten Zellen erscheint häufig gitterartig gestreift. Breite 0,025 bis 0,112 mm.

Chinagras (Fig. 4).

Die Bastfasern des Stengels von Urtica nivea L. Dieselben werden nach Schlesinger theils für sich zu battistähnlichen Geweben versponnen, theils mit Wolle, Baumwolle oder Seide verarbeitet. Die Beschreibungen dieser Faser weichen ähnlich denen der Nessel von einander ab. Nach Schacht ist sie bandförmig und etwa so breit wie die Baumwolle, besitzt jedoch Porenkanäle, welche als schief gestellte Querlinien in ziemlich weiten Abständen sichtbar sind. Schlesinger beschreibt sie als cylindrische Faser mit konischen Enden und unregelmässigen Leitlinien, deren Lumen beträchtlich gross ist, so dass dasselbe oft $^4/_5$ des Durchmessers beträgt. Wiesner (mit dessen Beschreibungen die von Schlesinger meist übereinstimmen) bezeichnet das Lumen als eine mehr oder minder breite Spalte und erwähnt, dass sich im Innern der Zelle manchmal ein protoplasmatischer Wandbelag findet. Nach Professor Reisseck (Denkschrift der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Wien 1882) zeigt die Faser häufig knotige Anschwellungen in bestimmten Abständen und besitzen junge Bastzellen meist körnigen Inhalt, der mehr und mehr schwindet.

Nach meinen Beobachtungen besitzt die Faser Aehnlichkeit mit der vorigen. Die Schlauchform ist hier vorherrschend; die Innenhöhle beträgt meist $^2/_3$—$^3/_4$ des Durchmessers. Bei recht breiten Zellen ist die Verdickungsschicht der Wand nur bei sehr günstiger Beleuchtung zu erkennen. Querlinien treten sehr häufig auf. Durch das Vorkommen mehr oder minder stark hervortretender Knotenbildungen in ziemlich regelmässigen Abständen unterscheidet sie sich jedoch

wesentlich von der vorigen. Dazu kommt, dass ein körniger Plasmarückstand nicht selten ist, dass die Zellen sich häufig sehr stark verengen, in Folge dessen sie auf verhältnissmässig weite Strecken walzenförmig erscheinen, und dass sich, wenngleich selten, starke Ausbauchungen finden. Breite 0,04 — 0,11 mm.

Hanf (Fig. 5*a*, *b* und *c*).

Die Bastfasern des Stengels von Cannabis sativa L. Auch die von Schacht, Wiesner und Schlesinger gegebenen Beschreibungen dieser Faser weichen erheblich von einander ab. Nach Schacht ist die Zelle meist walzenförmig, ihre Innenhöhle in der Regel ziemlich weit und die Wand stark verdickt; die Verdickungsschicht zeigt meist Längsstreifung, auch finden sich bisweilen schief gestellte Querlinien; die Enden sind stumpf, häufig verzweigt. Schlesinger dagegen giebt an: „die Contouren der Zellen sind ziemlich unregelmässig, die Enden gewöhnlich stumpf, selten getheilt.“ Nach Wiesner sind die Zellen sehr verschieden, meist aber ziemlich stark verdickt; sie laufen gewöhnlich stumpf aus, sind nicht selten sogar elliptisch abgerundet, selten dagegen verzweigt. Die sorgfältig ausgelöste Bastzelle lässt nach ihm keine Streifung erkennen, während die der verarbeiteten Faser stets parallel gestreift erscheint; schief verlaufende Porenkanäle sind selten erkennbar.

Am meisten möchte ich mich der von Wiesner gegebenen Beschreibung anschliessen. Die Form der Zellen ist, wie ein Querschnitt zeigt, sehr ungleichmässig, theils bandartig, theils cylindrisch. Die vorsichtig isolirte Zelle lässt kaum Parallelstreifung erkennen, während die der versponnenen Faser eine solche mehr oder weniger deutlich zeigt; dieselbe tritt nach Färbung z. B. mit Methylviolet noch mehr hervor. Die Enden der Zellen sind theils spitz, theils stumpf, selten spatelförmig verbreitert. Die Weite der Innenhöhle, sowie die Stärke der Verdickungsschicht wechseln häufig, jedoch finden sich plötzliche Uebergänge nicht; die Verdickungsschicht ist nicht selten auf einer Seite stärker als auf der anderen. Querstreifen finden sich häufig. Knotenbildungen konnte ich nicht beobachten. Breite 0,010 — 0,025 mm.

Neuseeländischer Flachs (Fig. 6).

Die Bastfasern aus den Blättern von Phormium tenax Forst. Sie werden in ihrer Heimath im gereinigten Zustande zu Gespinnsten und Geweben, im rohen zu Seilen und Tauen verarbeitet.

Der Bau dieser Zellen ist sehr einfach. Von den spitzen Enden verbreitert sich die Zelle ganz allmählich und gleichmässig bis zur Mitte; ebenso allmählich nimmt die Weite der Innenhöhle zu, welche meist $^1/_4$ bis $^1/_3$ der Zellbreite beträgt. Bei recht guter Beleuchtung ist schwache Längsstreifung der Zellwand erkennbar. Die häufig vorkommenden Ausschweifungen der Zellwand sind hervorgerufen durch den Druck der den Bastbündeln eng anliegenden Parenchym-Zellen. Besondere Strukturverhältnisse fehlen.

Schacht hat, wie Wiesner angiebt, wahrscheinlich durch Kalilauge isolirte Zellen untersucht, deren Wände in Folge dessen stark gequollen waren; daher ist seine Beschreibung, nach welcher die Zellen walzenförmig und stark verdickt sind, so dass die Innenhöhle meist als einfache Längslinie erscheint, falsch.

Breite 0,008 — 0,019 mm.

Manillahanf (Fig. 7).

Die Bastfasern aus den Stämmen verschiedener Musa-Arten, namentlich M. textilis, paradisiaca, sapientum und Ensete. Die Gefässbündel der Blätter besitzen nur geringe Festigkeit, so dass sie zur Herstellung von Möbeldamast, Seilen, Tauen etc. nicht verwendbar sind.

Die sehr gleichmässig gebaute Zelle bietet keinerlei Strukturverhältnisse dar; sie ist mässig verdickt und läuft ganz allmählich in eine Spitze aus. Die Innenhöhle beträgt meist $^1/_4 - ^1/_2$, nicht selten $^3/_4$ bis $^4/_5$ des Zelldurchmessers; nie erscheint dieselbe auf eine Linie reducirt. Sehr häufig finden sich neben den Bastzellen Spiralgefässe. Breite 0,016 — 0,027 mm.

Jute (Fig. 8 *a* und *b*).

Die Bastfasern des Stengels mehrerer Corchorus-Arten, namentlich Corchorus capsularis und olitorius; dieselben dienen nur zur Herstellung gröberer Gewebe, welche meist als Läufer, Decken und Packleinen verwendet werden.

Die Zellen dieser Faser besitzen einen sehr charakteristischen Bau, der von dem des vorerwähnten Materials bedeutend abweicht. Wiesner hat zuerst auf das eigentlich Charakteristische aufmerksam gemacht. Dasselbe besteht nach ihm darin, dass die Zellenmembran jeder einzelnen Zelle an verschiedenen Stellen ungleich stark verdickt ist und dass in Folge dessen die inneren und äusseren Wand-

contouren nicht parallel laufen. Ich möchte statt „nicht parallel laufen“ sagen: „sehr oft nicht parallel laufen“, denn zeigen auch im Besondern die Contouren der Bast-Zellen von Corchorus capsularis grosse Abweichung vom Parallelismus (Fig. 8*a*), so findet sich im Handel doch vielfach Jute, bei welcher diese Abweichungen meist nur gering, wenigstens nicht besonders auffallend sind (Fig. 8*b*); eine öftere Unterbrechung des Lumens ist bei dieser charakteristisch. Stets zeigt die Zellwand starke Lichtbrechung und erscheint in Folge dessen sehr scharf gegen die Innenhöhle abgegrenzt. Die Faser besteht nur aus Bastzellen. Breite 0,01 — 0,03 mm.

Die Abbildung von Jute in dem vom Centralblatt für Textilindustrie herausgegebenen Heftchen ist falsch; dieselbe entspricht nicht dem Bilde einer isolirten Zelle, sondern, der Schattirung nach zu urtheilen, dem eines aus 3 — 4 Zellen bestehenden Bündels. Ebenso ist die Beschreibung von Schacht unbrauchbar, da derselbe nach Grothe und Wiesner wahrscheinlich Chinagras damit verwechselt hat.

Queensland-Hanf (Chinesischer Hanf) (Fig. 9).

Der Bast verschiedener Arten der zur Familie der Malvaceen gehörenden Gattung Sida. Je nach der Gewinnungsmethode soll nach Wiesner feineres oder gröberes Material erhalten werden; ersteres wird wie Hanf und Flachs verwendet, letzteres zu Seilen, Tauen u. s. w. verarbeitet. Bei uns scheinen nur die gröberen Fasern Verwendung zu finden. Der Bau der Bastzellen ist wie der der Jute sehr unregelmässig; die Weite des Lumens wechselt bedeutend und plötzlich, weniger die Stärke der Wandverdickungen. Sehr charakteristisch sind die namentlich in der Flächenansicht häufig zu beobachtenden meist länglichen Poren, welche zuweilen schief gestellt sind. Breite 0,015 — 0,025 mm.

Indischer Hanf (Bombay-Hanf, Sambo-Hanf) (Fig. 10).

Der Bast verschiedener Hibiscus-Arten, welche Gattung gleichfalls zu den Malvaceen gehört; cultivirt wird hauptsächlich Hibiscus cannabinus und findet deren Faser vorwaltend als Material für Seilerarbeiten Verwendung. Fasern dieser Species standen mir leider nicht zu Gebote; nach Wiesner sind die Zellen ziemlich breit, Verdickung und Innenhöhle unregelmässig, die Verdickung im Allgemeinen aber schwach. Die Zellen der Fasern von H. mutabilis, welche ich unter-

suchen konnte, zeigten gleichfalls unregelmässig geformte Innenhöhle und wechselnde, meist aber starke Verdickung. Die Faser besteht nur aus Bastzellen. Breite 0,015 — 0,025 mm.

Cocosfaser (Fig. 11).

Die Bastbündel, welche die Steinschale der Cocosfrucht umgeben. Die besten Fasern sollen von Cocos nucifera var. rutila genommen werden. Die Faser dient namentlich zur Herstellung von Matten und Tauen; zu letzteren eignet sie sich wesentlich dadurch, dass sie bei grosser Festigkeit ein sehr geringes specifisches Gewicht besitzt und dass sie äusserst widerstandsfähig gegen den Einfluss des Wassers ist. Die Faser besteht vorwaltend aus Bastzellen, doch finden sich neben diesen auch Spiralgefässe. Die regelmässig geformten Bastzellen sind sehr kurz, nur $^1/_2$ bis 1 mm lang; ihre Breite nimmt nach der Mitte gleichmässig zu und dem entsprechend auch die Weite der Innenhöhle, welche meist $^1/_3$ bis $^2/_3$ der Zellbreite beträgt, je nachdem die Verdickung der Wand stärker oder schwächer ist. Etwa in der Mitte der Zelle nähern sich die Verdickungsschichten, so dass die Innenhöhle getheilt ist. Poren sind zahlreich vorhanden; dieselben sind bei den Zellen mit schwacher Wandverdickung namentlich in der Flächenansicht sichtbar. Die Zellen sind erst nach langem Aufweichen in Wasser isolirbar. Anwendung von Lauge oder Chromsäure erleichtert zwar das Isoliren, doch quellen durch diese Hülfsmittel die Wandverdickungen bedeutend auf, bei längerer Einwirkung derart, dass an der Innenfläche spiralbandförmige Leisten erkennbar werden. Breite 0,012 — 0,020.

Esparto (Fig. 12).

Die Blattfasern von Stipa tenacissima L. Dieselben werden roh in Südeuropa zu Korbflechtereien und Seilerarbeiten verwendet, gebleicht ebendaselbst sowie in England, Frankreich und zuweilen auch in Deutschland zur Papierfabrikation. Die durchschnittlich nur etwa einen Millimeter langen Zellen sind sehr regelmässig walzenförmig gebaut und stark verdickt, besitzen daher nur eine enge Innenhöhle. Ihre Breite nimmt nach der Spitze gleichmässig und sehr allmählich zu. Durch die Kürze und das Fehlen knotiger Anschwellungen lässt sie sich leicht von der ihr ähnlichen Flachsfaser unterscheiden. Breite 0,009 — 0,015 mm.

II. Animalische Fasern.

A. Haare.

Die Zahl der Thierarten, deren Haare in der Textilindustrie Verwendung finden, ist eine sehr geringe. Da eine Industrie nur Material berücksichtigen kann, welches ihr jederzeit in ausreichender Menge zur Verfügung steht, so ist klar, dass eigentlich nur die Haare unserer Hausthiere in Betracht kommen können, vorwiegend die der Schafe, Kameelarten und Ziegen. Die weitaus grösste Menge liefert das Schaf, nur untergeordnete Mengen die Angoraziege, das Kameel und in Südamerika Alpaca, Vicunna und Lama. Die Form der Haare aller dieser Thiere ist eine sehr ähnliche; es sind röhrenförmige, meist stark gekräuselte, allmählich in eine Spitze auslaufende Gebilde, welche im Innern gewöhnlich sogenannte Marksubstanz enthalten und deren Oberfläche meist ein mehr oder weniger schuppiges Aussehen besitzt. Form und Anordnung der Oberhautschuppen bieten die Hauptmerkmale für die mikroskopische Unterscheidung. Die stark gekräuselten Arten nennt man Wolle. Länge und Stärke der Haare wechselt bei jeder Thierspecies sehr bedeutend je nach Zucht und Pflege; das Klima scheint hierauf von geringerem Einfluss zu sein. Jede dieser Thierarten besitzt ausserdem zwei wesentlich verschiedene Haararten; eine längere gröbere, das Oberhaar, und eine bedeutend feinere und kürzere, das Unter- oder Flaumhaar. Vereinzelt auftretende schlichte, grobe Haare nennt man Stichelhaare. Bei den edlen Schafrassen wechselt die Feinheit meist bedeutend je nach dem Körpertheile, an welchem das Haar wächst, während der Unterschied zwischen Ober- und Unterhaar fast verwischt ist.

Schafwolle (Fig. 13).

Das Haar von Ovis aries; die Oberhaut desselben zeigt die stärkste Schuppenbildung. Je feiner die Wolle ist, je stärker und regelmässiger becherförmig sind die Schuppen entwickelt. Der äussere Umriss erscheint meist ziemlich stark gezackt, der Rand der Schuppen ist gewöhnlich über die ganze Breite des Haares zu verfolgen; die gröberen Haare besitzen ausserdem Längsfurchen. Die Marksubstanz fehlt meist; bei gröberen Sorten tritt sie inselartig auf. Das unveränderte Haar besitzt der ganzen Länge nach fast gleiche Breite, nur das der ersten Schur läuft allmählich in eine Spitze aus. Nach Oschatz (Polytechn. Centralblatt 1848) erscheinen bei künstlicher Streckung der Wolle durch Wärme die früheren Beugungsstellen

verdünnt, bei künstlicher Kräuselung die gekrümmten Stellen verdickt. Zahl der Kräuselungen pro Millimeter, sowie durchschnittliche Länge und Breite des Haares bieten Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Handelssorten. Breite 0,014 — 0,060 mm.

Vicunnawolle (Fig. 14).

Bei Vicunna (Auchenia Vicunia L.), Lama und Kameel sind Ober- und Unterhaar sehr verschieden gestaltet. Das grobe Oberhaar des Vicunna zeigt nur schwache Schuppenbildung, so dass der äussere Umriss des Haares nicht gezackt erscheint; dagegen besitzt dasselbe sehr stark entwickelte dunkel gefärbte Marksubstanz, die oft durch einen helleren Streifen in der Mitte getheilt ist. Das äusserst feine weiche Unterhaar besitzt sehr regelmässige, becherförmige Schuppen und erscheint in Folge dessen am äussern Rande schwach ausgezackt; auf der Oberfläche des Haares ist jedoch der Rand der Schuppen viel weniger sichtbar als bei der Schafwolle. Marksubstanz ist theils vorhanden, theils fehlt sie; im ersteren Falle tritt sie häufig nur inselartig auf. Längsfurchen konnte ich nicht beobachten. Breite des Unterhaares 0,010 — 0,020, des Oberhaares ungefähr 0,075 mm.

Lamawolle (Fig. 15).

Das Oberhaar vom gezähmten Lama (Auch. Lama L.) besitzt äusserst stark entwickelte Marksubstanz, welche gleichfalls häufig getheilt ist; Schuppenbildung ist nicht zu erkennen. Auch das Unterhaar besitzt meistens Marksubstanz, wenn auch vielfach nur Inseln; die Oberhautschuppen sind sehr viel schwächer entwickelt als bei Vicunna, so dass der Rand derselben auf der Oberfläche meist nur bei sehr guter Beleuchtung sichtbar ist. Beide Haar-Arten zeigen Längsfurchen. Breite des Unterhaares 0,02 — 0,035, des Oberhaares etwa 0,15 mm.

Kameelhaar (Fig. 16).

Das zweihöckerige Kameel, Trampelthier (Camelus bactrianus L.), sowie das einhöckerige, Dromedar (Camelus dromedarius L.) besitzen ein sehr feines Unterhaar, welches in jeder Hinsicht die Bezeichnung „Wolle“ verdiente. Die Bezeichnung „Haar“ stammt wohl daher, dass früher hauptsächlich das grobe Oberhaar als Material zur Herstellung von Teppichen, Decken u. s. w. in den Handel kam. Beide Haararten zeigen schwache Schuppenbildung, dagegen ziemlich stark

entwickelte Längsfurchen. Das Oberhaar besitzt stets Marksubstanz, jedoch zeigt dieselbe keine so auffallend starke Entwicklung wie bei Vicunna und Lama; auch habe ich nie eine Theilung derselben beobachtet. Das Unterhaar besitzt theils Marksubstanz, theils fehlt dieselbe; die Schuppen sind sehr schwach entwickelt, so dass auf der Oberfläche des Haares die Grenze zwischen zwei Schuppen meist nur durch schwache Schattirung erkennbar ist. Breite des Unterhaares 0,014 — 0,028, des Oberhaares ungefähr 0,075 mm.

Alpacahaare (Alpacawolle) (Fig. 17).

Das lange seidenweiche Haar der Alpacaziege (Auchenia pacos.) besitzt von Natur verschiedene Farbe; es ist weiss, grau, braun und schwarz. Zur mikroskopischen Untersuchung müssen sich selbstverständlich die weissen oder grauen Haare am besten eignen; leider standen mir nur schwarze zur Verfügung. Um an ihnen die Struktur beobachten zu können, musste ich dieselben durch Chlorwasser etwas entfärben. Das so behandelte Haar zeigte keine Schuppenbildung, dagegen reichlich Längslinien; in dem noch dunkelgefärbten inneren Theil des Haares waren langgestreckte schmale Inseln von Marksubstanz erkenntlich. Breite 0,02 — 0,035 mm.

B. Seide (Fig. 18).

Die Seide ist bekanntlich das Gewebe, mit welchem sich die Raupe verschiedener Bombyx-Arten vor dem Verpuppen umspinnt. Die in diesem Gewebe, dem sogenannten Cocon, stets zu zwei nebeneinander liegenden Fäden entstehen durch Erhärten einer aus den Spinnwarzen des Mundes austretenden Flüssigkeit; sie können demnach keine besondere Struktur besitzen. Die Seide besteht daher aus runden, stellenweise etwas plattgedrückten, seltener schraubenförmig um ihre Axe gedrehten compacten glatten Fäden. Grösse des Durchmessers und mehr oder weniger deutliches Auftreten von Polarisationsfarben gewähren Anhaltspunkte zur Unterscheidung der verschiedenen Seidenarten. Breite 0,01 — 0,07 mm.

Shoddywolle (Fig. 19).

Bei Untersuchungen von in Europa für die Zwecke der Bekleidung hergestellten Geweben kann wohl nur Schafwolle, Baumwolle, Leinen und Seide, neuerdings durch die Jäger'sche Agitation allenfalls auch Kameelhaar in Betracht kommen; alle diese sind leicht

von einander zu unterscheiden, Kameelhaar von Schafwolle oft schon dadurch, dass ersteres meist ungefärbt verwebt wird. Es wird daher nicht schwer halten zu entscheiden, ob ein Gewebe nur aus Wolle, beziehentlich Leinen besteht oder ob dasselbe ausserdem Baumwolle enthält. Doch nicht immer ist die Sache so einfach. Dem allgemeinen Bestreben der verschiedenen Industrien, jedes Material zum eignen Vortheil möglichst auszunutzen, hat sich seit einigen Jahrzehnten auch die Textil-Industrie angeschlossen. Zwar spielten seit langer Zeit baumwollene und leinene Lumpen einen nicht unbedeutenden Handelsartikel als Rohmaterial zur Darstellung von Papier, wollene und halbwollene als Material für die Blutlaugensalzfabrikation, doch gingen sie der Textilindustrie verloren. Jetzt versteht man wenigstens die letzteren für die Industrie selbst wieder nutzbar zu machen; man zerfasert sie, befreit sie durch Behandeln mit Säuren möglichst von vegetabilischen Fasern und verspinnt sie von Neuem, meist unter Zusatz von Rohwolle. Das so erhaltene Garn bezw. Gewebe bezeichnet man mit dem Namen Kunst-, Shoddy- oder Mungowolle. Diese Industrie hat in den letzten Jahren derartig zugenommen, dass (nach Grothe) die Menge des so wieder gewonnenen Materials etwa den dritten Theil des Rohstoffes für die Wollenindustrie beträgt. Unbedingt wäre diese mehrmalige Ausnutzung desselben Rohstoffes für die gleiche Verarbeitung mit grosser Freude zu begrüssen, wenn die Kunstwolle stets unter dieser Bezeichnung und zu einem (ihrer geringeren Haltbarkeit entsprechenden) niedrigeren Preise verkauft würde. Leider ist das nicht immer der Fall und daher wird dem Sachverständigen nicht selten die Aufgabe, zu entscheiden, ob ein Gewebe aus Kunstwolle hergestellt sei oder nicht. Auch diese Frage ist nicht allzuschwer zu entscheiden, weil Kunstwolle fast nie ganz frei von vegetabilischen Fasern ist; ein solches Gewebe kann daher auch nicht als ein rein wollenes bezeichnet werden. Die Anwesenheit der vegetabilischen Fasern erklärt sich dadurch, dass entweder gar kein Versuch gemacht wurde, dieselben zu entfernen, oder die angewandten Mittel dieselben nicht vollständig zerstörten. Betrachtet man daher unter dem Mikroskop ein solches Gewebe, so wird man meist neben Wolle nicht nur Baumwolle finden, sondern auch Leinen und Seide (die beiden letzteren wohl von den zum Nähen benutzten Fäden herrührend) bisweilen sogar Jute. Alle diese Fasern sind meist mechanisch stark angegriffen, nämlich stellenweise gedrückt, an den Enden ausgefranzt, übermässig gestreckt u. s. w.;

auch sind ihre Farben nicht rein, weil die ihnen bei der ersten Verarbeitung verliehenen durch die spätere Behandlung nur theilweise entfernt wurden. Die Wollenfasern zeigen ausserdem gewöhnlich grosse Verschiedenheit in der Stärke. Mischfärbung bez. nicht vollständige Entfärbung und ungleiche Stärke der Wollfasern ermöglichen es, festzustellen, ob der Kunstwolle viel oder wenig Rohwolle zugesetzt ist, denn die Fasern der letzteren sind stets gleichmässig und rein gefärbt bez. ungefärbt und besitzen annähernd gleiche Stärke.[1]

Papier.

Wie bereits erwähnt, dienen seit langer Zeit die Gespinnstabfälle vegetabilischen Ursprungs zur Herstellung von Papier. Früher bildeten sie wohl fast das einzige Rohmaterial für diese Fabrikation, in neuerer Zeit können sie aber den Bedarf nicht mehr decken. Man hat sich daher nach Ersatz umsehen müssen und bei uns solchen in Holz und Stroh gefunden; zuweilen wurde auch Esparto verarbeitet und für Papier, welches besonders fest und dauerhaft sein soll (Kassenscheine) Hanf. Die Herstellung der sogenannten Papiermasse aus diesen Stoffen erfordert eine weitgehende mechanische und chemische Behandlung derselben, wodurch alle Fasern sehr stark angegriffen werden. In Folge dessen bietet die mikroskopische Untersuchung eines Papieres grosse Schwierigkeiten, zumal wenn dasselbe, wie meist, nicht aus einem Rohmaterial hergestellt ist, sondern aus einem Gemisch verschiedener; man muss oft lange suchen, bevor man einige mit charakteristischen Formen ausgestattete Gefässe oder Zellen findet. Zusatz von sogenannter Füllmasse (China clay etc.) und Leimung erschweren die Untersuchung noch mehr, indem erstere

1) Ausser der mikroskopischen Untersuchung bietet auch die Behandlung mit 10procentiger Aetzkali- oder Aetznatronlösung einen guten Anhaltepunkt bei der Beurtheilung. Behandelt man die Probe eines Stoffes, welcher durch Verweben von wollenem und baumwollenem Garn erhalten ist (Halbwolle), oder eines solchen, dem behufs Herstellung eines besonderen Musters leinenes Garn eingewebt ist, mit solcher Lösung, so schwimmt nach dem Auflösen der Wolle das baumwollene oder leinene Garn als solches, oder ersteres als nur gelockertes Gewebe in der Lösung, falls man die Probe nicht in zu kleine Stücke schnitt. Behandelt man in gleicher Weise eine Probe von Shoddywolle, so zerfällt dieselbe vollständig, so dass die vegetabilischen Fasern einzeln oder höchstens zu einem Knäuel zusammengeballt in der Wollelösung schwimmen.

das Bild undeutlich macht und letztere das Zerfasern erschwert. Bevor man daher zur eigentlichen mikroskopischen Untersuchung schreitet, muss man in vielen Fällen zuvor Leim und Füllmasse möglichst entfernen. Dieses erreicht man häufig schon durch Kochen mit Wasser. War jedoch Harzseife zur Leimung benutzt, so genügt dies nicht, man muss dann mit schwacher Salzsäure erwärmen, das Papier durch Waschen mit Wasser von Salzsäure befreien, trocknen und dann mit Aether-Alkohol behandeln, um die Harzsäuren zu lösen und zu entfernen. Wird dann das Papier mit Wasser befeuchtet, so gelingt das Zerfasern desselben in den meisten Fällen sehr leicht. Ein so hergestelltes Präparat durchsuche man zuerst bei schwacher Vergrösserung nach möglichst unverletzten Gefässen und Zellen und prüfe diese dann bei stärkerer Vergrösserung. Schwaches Färben z. B. mit Methylviolet leistet hierbei meist gute Dienste. Kenntniss des Aussehens solcher möglichst unverletzter charakteristischer Gefässe und Zellen ist daher die Hauptsache bei der Untersuchung des Papieres. Ich will versuchen, durch Wort und Abbildung einen geringen Anhalt für derartige Untersuchungen zu bieten, muss mich aber auf die Besprechung und Wiedergabe der Formen, wie sie reines Lumpenpapier und reine Surrogatmassen bieten, beschränken. Im Lumpenpapier sind alle Fasern stark angegriffen, an den Enden, zum Theil auch an den Seiten zerfasert; die Leinenfasern zeigen oft starke knotige Auftreibungen, dagegen sind Baumwollfasern sehr gedehnt, so dass schraubenförmige Windungen spärlich auftreten. In aus Nadelholz hergestelltem Holzstoff sind die Gefässe zwar mechanisch sehr zerstört, doch lässt jedes weniger stark zerkleinerte Gefässstück deutlich die Tüpfel erkennen, jedes grössere Markstrahlstück die Markstrahlen. Aus Laubholz gewonnener Holzstoff stand mir nicht zu Gebote; derselbe wird gewiss auch selten hergestellt. Im Stroh- und Esparto-Stoff sind die Bastzellen wenig angegriffen. Dieselben besitzen schmale, wurmförmige Gestalt ohne auffallende Struktur und laufen beiderseits in eine feine Spitze aus; die Zellen des Espartostoffes sind sehr kurz, kaum 1 Millimeter lang. Von besonderem Werth sind bei diesen Stoffen die unverletzten, stark ausgezackten Oberhautzellen, welche bei Stroh stets schmal und lang sind, während Esparto auch kurze und breite besitzt. Diese Oberhautzellen bieten das Hauptunterscheidungsmerkmal, wenn es darauf ankommt zu entscheiden, ob eine Masse aus Roggen-, Weizen-, Gerste- oder Haferstroh bereitet ist, eine Unterscheidung, die mehr wissenschaft-

lichen als praktischen Werth besitzt. In den meisten Fällen wird wohl Roggenstroh verarbeitet. In der Strohmasse finden sich ausser den Bast- und Oberhautzellen häufig auch mehr oder weniger verletzte Spiral- und Ringgefässe, sowie herausgefallene Spiralen und Ringe. Zur Herstellung besserer Papiersorten dient seit etwa zehn Jahren als Ersatz für Lumpen hauptsächlich Cellulose. Dieses, meist aus Nadelholz hergestellte Material unterscheidet sich wesentlich vom Holzstoff. Während letzterer wesentlich durch mechanische Zerkleinerung des Holzes gewonnen wird, stellt man Cellulose durch Isolirung der Zellen und Gefässe auf chemischem Wege dar, indem man durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien die die Zellen inkrustirenden und verkittenden Substanzen löst. Ein verhältnissmässig geringer Druck genügt dann, um die ursprünglichen Holzstückchen in einen Brei zu verwandeln. Der überwiegend grössere Theil der vorhandenen Zellen bleibt bei diesem Verfahren ihrer Länge nach wohl erhalten; die energische Einwirkung der chemischen Agentien macht jedoch die Zellenmembranen derart durchsichtig, dass das Auffinden von charakteristischen Zellen sehr erschwert wird. Zum Auffinden der Nadelholztüpfel gehört vor Allem günstiges Licht, sodann schiefe Beleuchtung, starkes Abblenden und schwaches Färben. Durch Umlegen und Drehen der Zellen entsteht oft ein der Baumwollfaser ähnliches Bild.

Ueber eine neue Doppelverbindung des Harnstoffs.

Von Dr. Hugo Eckenroth.

Bei der Darstellung des Harnstoffs nach der Hentschel'schen Methode[1] trat regelmässig eine intermediäre Verbindung auf, welche schon seiner Zeit von Herrn Dr. Regelsberger beobachtet, aber nicht weiter untersucht worden ist.

Ich habe Veranlassung gefunden, diese Verbindung einer näheren Untersuchung zu unterziehen und lege die Resultate hiermit nieder. Die Hentschel'sche Methode besteht bekanntlich darin, in geschmolzenen Kohlensäure-Phenoläther einen Strom Ammoniakgases zu leiten, wodurch eine Reaction nach folgender Gleichung eintritt:

1) Berichte d. D. ch. Gesellschaft, Jahrg. XVII, p. 1287.

$$CO\begin{matrix}/OC^6H^5\\ \backslash OC^6H^5\end{matrix} + 2NH^3 = CO\begin{matrix}/NH^2\\ \backslash NH^2\end{matrix} + 2C^6H^5OH.$$

Die noch warme flüssige Masse wird in kochendes Wasser gegossen, es scheidet sich das Phenol als specifisch schwere Flüssigkeit am Boden des Gefässes aus, während die obere Flüssigkeit wasserhell sämmtlichen Harnstoff gelöst enthält und durch Abdampfen und Auskrystallisiren so der Harnstoff gewonnen wird.

In der Praxis geht nun dieser Vorgang durchaus nicht so einfach und so glatt ab, wie oben geschildert. Die unangenehmste Beigabe ist die des Phenols, es ist fast unmöglich, den Harnstoff vollständig vom Phenol zu trennen; das Phenol ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, Harnstoff ist noch löslicher in Wasser und Alkohol, dagegen schwer löslich in Aether — aber ein Molekül Harnstoff von 2 Molekülen Phenol mittelst Aether zu trennen, ist im Grossen eine missliche Sache und ist es thatsächlich bis heute nicht gelungen, von dieser wunderschönen Reaction den richtigen Gebrauch zu machen.

Bei diesen Versuchen ist es öfters vorgekommen, dass die Reactionsmasse über Nacht stehen blieb, um erst am andern Morgen zur Verarbeitung zu kommen; anstatt aber in dem Krystallkuchen die bekannten spiessigen Harnstoffkrystalle zu finden, bestand derselbe aus kleinen röthlichen Blättchen.

Die Vermuthung lag nahe, dass sich eine Doppelverbindung von Harnstoff mit Phenol gebildet habe und in der That bestätigte eine nähere Untersuchung diese Ansicht. Die neue Verbindung ist eine so ausserordentlich lockere, dass wenn man versucht, dieselbe durch Umkrystallisiren zu reinigen, sie sofort beim Auflösen sowohl in Alkohol, Wasser oder Aether in ihre beiden Componenten Harnstoff und Phenol zerfällt.

Neuerdings ist es mir gelungen, durch wochenlanges Stehenlassen der wässerigen Lösung sehr schöne grosse tafelförmige, farblose Krystalle zu erhalten.

Sehr leicht und vollkommen rein erhält man den Phenol-Harnstoff, wenn man das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Diphenylcarbonat (kohlensaurer Phenoläther) in wenig kochendem Alkohol löst; der heissen Lösung setzt man nach und nach die berechnete Menge Salmiakgeist zu, digerirt einige Zeit auf dem

Wasserbad, bis der Geruch des Ammoniaks vollständig verschwunden, und lässt erkalten. Es scheiden sich farblose, glänzende, kleine Blättchen aus, welche von der Mutterlauge zuerst durch Absaugen getrennt und dann durch Pressen zwischen Filtrirpapier sorgfältig getrocknet werden.

Der Phenol-Harnstoff zeigt alle Eigenschaften des Phenols und des Harnstoffs, er ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid die bekannte violette Färbung, mit Natronlauge erwärmt entsteht Ammoniak u. s. w.

Die Krystalle haben eine grosse Neigung zu verwittern, d. h. sie verlieren an der Luft einen Theil ihres Phenolgehaltes; durch vorsichtiges Erwärmen auf ca. 30—35° C. im Trockenschränkchen kann man das Phenol fast vollständig verjagen.

Der Schmelzpunkt des Phenol-Harnstoffs liegt bei 61° C. (unc.) Ausgeführte Stickstoffbestimmungen führten zu der Formel von einem Molekül Harnstoff mit zwei Molekülen Phenol: $CO(NH^2)^2 + (C^6H^5OH)^2$.

0,9215 g Substanz mit Natronkalk verbrannt, gebrauchten 7,3 ccm Normal-Schwefelsäure zur Sättigung = 0,1022 g Stickstoff oder 11,09 Procent.

0,5480 g Substanz ergab 0,0616 g Stickstoff oder 11,24 Procent.

0,8310 g Substanz nach der Kjeldahl'schen Methode bestimmt, ergab 0,0973 g Stickstoff oder 11,71 Procent.

Die Formel $CO(NH^2)^2(C^6H^5OH)^2$ verlangt 11,29 Procent N.

Berechnet für $CO(NH^2)^2(C^6H^5OH)^2$	Gefunden I.	II.	III.
C = 62,90 Proc.	—	—	—
H = 6,45 -	—	—	—
N = 11,29 -	11,09 Proc.	11,24 Proc.	11,71 Proc.
O = 19,35 -	—	—	—

Notiz zur Geschichte des Camphers.

Die Bekanntschaft des Abendlandes mit dem Campher geht nicht weiter zurück als bis zum XI^ten oder XII^ten Jahrhundert; frühere Nachrichten über denselben finden sich allerdings in der orientalischen Literatur, doch gehören die ältesten dem Anfange des VI^ten

Jahrhunderts unserer Zeitrechnung an. Für Europa mag hervorgehoben werden, dass der Campher im XII[ten] Jahrhundert von der Äbtissin Hildegard auf dem Ruprechtsberge bei Bingen genannt wurde, woraus vielleicht geschlossen werden darf, dass man damals in Deutschland den Campher kannte, vielleicht gar schon besass. Diese Erwähnung des Camphers jedoch steht vereinzelt da und jede neue derartige Thatsache muss als ein Beitrag zur Geschichte desselben willkommen geheissen werden.

Dr. Piero Giacosa, Professor der Materia medica und physiologischen Chemie an der Universität Turin, ermittelte unlängst eine derartige Erwähnung des Camphers in einem von ihm eingehend ans Licht gezogenen Manuscripte aus dem Archive des Capitels der Stadt Ivrea in Piemont.[1] Den Hauptbestandtheil desselben bildet eine im Jahre 998 von dem Bischofe Warmund (Veremondo) von Ivrea im Auftrage des Papstes gegen König Arduin verkündete Excommunication, welche bald wieder aufgehoben wurde. Derjenige Bestandtheil des Manuscriptes, welcher als „Formule chemice et medicamentorum“ betitelt, ausser allem Zusammenhange mit dem übrigen, rein geschichtlichen Inhalte steht, wurde vermutlich angehängt, um die Aufmerksamkeit oberflächlicher Leser von der Excommunication abzulenken und die Registrirung des bedenklichen Documentes in harmloser Form zu ermöglichen.

Der genannte Bischof starb im Jahre 1010, daher jene medicinischen und chemischen Recepte aus der Zeit kurz vor oder nach dem Jahre 1000 stammen müssen. 19 Pergamentblätter in Folio bilden diesen „Ricettario“, welcher zunächst Anleitung zur Goldschrift, zur Bereitung der Goldtinte und zur Bemalung des Pergamentes gibt, worauf erst der medicinische Theil folgt, in welchem neben den Heilmitteln jeweilen auch die Krankheiten angegeben sind, auf welche es abgesehen ist. Unter den 32 verschiedenen Uebeln finden sich nicht weniger als 17 Formen von Augenleiden berücksichtigt. Die Zahl der Heilmittel beträgt 152, welche meist dem Pflanzenreiche angehören, 38 sind der Thierwelt, 8 dem Mineralreiche entnommen. Es scheint, dass sich der Verfasser des „Ricettario“ einigermassen an die Schrift des Lucius Apuleius Bar-

---

1) Un Ricettario del Secolo XI esistente nell' Archivio capitolare d'Ivrea. — Estr. dalle Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino. Serie II, Tomo XXXVII (1886), 23 Seiten, fol.

barus anlehnte, dessen Buch „De virtutibus herbarum“ in der Bibliothek des Capitels von Ivrea vorhanden gewesen sein mochte, da es im Mittelalter weit verbreitet war.[1] Der Verfasser des „Ricettario“ oder Receptbuches nennt sich Petrus Magrus, was in auffallender Weise an Macer floridus[2] erinnert.

Die medicinische Literatur Italiens im Mittelalter hat nur eine einzige Schrift aufzuweisen, welche älter ist, als das Receptbuch von Ivrea, nämlich das Gedicht des mailändischen Erzbischofs Benedictus Crispus,[3] welchem jedoch nur das einzige medicinisch-pharmaceutische Verdienst zukommt, ein Dutzend Drogen namhaft zu machen. Aber weit mehr knüpft der „Ricettario“ offenbar an Dioscorides und Plinius an, so dass Giacosa in demselben ein Stück der Tradition erblickt, welche das classische Altertum ohne eigentliche Unterbrechung mit dem italienischen Mittelalter verband. Die italienische Medicin dieser Zeiten ist in den Augen Giacosa's keineswegs ein Ableger der arabischen Wissenschaft, wie vielfach angenommen, aber auch bereits von Salvatore de Renzi, von Daremberg und von Häser bestritten wurde.[4]

Zu Gunsten eines arabischen Einflusses liesse sich vielleicht eben anführen das Recept Nr. XV, Collirium ad oculos: Dracanti.[5] Caphora. Calcacia.[6] Caemedon.[7] cum aqua distempera fontanae ut stillicidiis. Diese Stelle bietet allerdings wohl das früheste Beispiel einer Anwendung des Camphers in Europa, denn ohne Zweifel wird man annehmen dürfen, dass der sonst nicht bekannte Verfasser, der sich Petrus Magrus nennt, den Campher, welchen er in den von ihm benutzten Schriften nicht erwähnt gefunden haben konnte, auf Grund eigener Wahrnehmung und Handhabung beigefügt habe.

Ein gleiches gilt schwerlich von der ohnehin mit Bezug auf die ihr zugeschriebenen schriftstellerischen Leistungen nicht genügend bekannten Hildegard, welche sich, wie es scheint, ungefähr in

---

1) E. Meyer, Geschichte der Botanik II (1855) 316.

2) Flückiger, Pharmakognosie, p. 1007.

3) Ebenda 989.

4) Literaturangaben in Giacosa's Abhandlung.

5) Traganth.

6) Vielleicht Acacia, d. h. Succus Acaciae; vgl. Flückiger, Documente zur Geschichte der Pharmacie 1876, p. 21 des Separat-Abzuges aus dem Archiv der Pharm. Bd. 204 und 205.

7) Vielleicht Chelidonium —?

der Mitte des XII[ten] Jahrhunderts, ziemlich verworren über den Campher äussert wie folgt:[1]

„Ganphora, scilicet gummi, puram frigiditatem in se habet, „sed arbor, de qua Ganphora sudat, acutam et mundam; et si quis „homo ganphoram simplicem comederet et non temperatam cum „his herbis, tunc ignis qui in homine est, a frigore illius impe„ditur ......"

Bemerkenswerth ist immerhin, dass die Verfasserin des Baumes gedenkt, welcher den Campher liefert; es wäre wünschenswerth, nachweisen zu können, wie sie auf diesen ferne liegenden Gedanken kam, den sie schwerlich einer andern Schrift entnehmen konnte.

Im Hinblick auf eine unlängst von mir veröffentlichte Mittheilung[2] über die Geschichte der Nelken sei übrigens noch die Bemerkung gestattet, dass „Gariofolii" in den Recepten von Ivrea ebenfalls vorkommen. F. A. Flückiger.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Ueber Aethyl- und Methylhypochlorit. — Wie T. Sandmeyer schon früher mittheilte, erhielt er den Aethylester der unterchlorigen Säure direct als gelbes Oel beim Mischen von Alkohol mit starker, wässeriger unterchloriger Säure. Eine fast quantitative Ausbeute erhielt Verf., als er Natronlauge mit Alkohol mischte und dann in einem eigens dazu construirten Apparate Chlor unter Abkühlung einleitete. Auf analoge Weise wurde auch das Methylhypochlorit CH^3OCl dargestellt, welches den ersten der zwei theoretisch möglichen, einfach gechlorten Methylalkohole darstellt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 857.*)

Ueber die Werthbestimmung von Chlorkalk durch Wasserstoffsuperoxyd berichtet Prof. Lunge. Die Methode beruht darauf, dass unterchlorigsaure Salze mit H^2O^2 gemischt augenblicklich ihren activen Sauerstoff hergeben, ebenso wie das Wasserstoffsuperoxyd selbst, so dass man stets genau die doppelte Menge Sauerstoff von derjenigen erhält, welche die nicht im Ueberschuss befindliche der beiden auf einander reagirenden Substanzen als activen Sauerstoff enthielt. Die Zersetzung wird in einem etwas abgeänderten gewöhnlichen Nitrometer vorgenommen. Die abgelesene Gasmenge muss natürlich für genauere Bestimmungen auf 0° und 760 mm Bar. reducirt werden. Bei der Einwirkung von H^2O^2 auf Chlorkalk entwickelt sich, wie oben gesagt, die doppelte Menge des im Chlorkalk vorhandenen

---

1) Sanctae Hildegardis Physica. Cap. XL., Migne's Ausgabe, p. 1145; vergl. weiter über Hildegard: Flückiger, Pharmakognosie p. 1001.

2) Journal de Pharmacie d'Alsace-Lorraine, Novembre 1885: Zur Geschichte der Gewürznelken.

activen Sauerstoffs, also je 2 Vol. O auf 2 Vol. bleichendes Chlor, mithin ist der entwickelte Sauerstoff das directe Maass für das active Chlor des Bleichkalks. Diese Methode hat vor allen anderen den Vorzug, dass sie unabhängig von irgend welcher Normalsubstanz oder Normallösung ist und den Gehalt an activem Sauerstoff (resp. Chlor) direct angiebt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 868.*)

Darstellung von Knallquecksilber. — Ernst Beckmann giebt folgende bequeme Methode an. Man löst 50 g Quecksilber in 600 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4, giebt die Lösung in einen weithalsigen, 5 Liter fassenden Rundkolben, erwärmt auf 25—30° und giesst von 550 g Alkohol von 98,5 Procent, welcher ebenfalls auf 25—30° erwärmt ist, etwa die Hälfte hinzu. Sobald kleine, prickelnde Gasblasen aufsteigen und die Flüssigkeit aus hellgelb in rothbraun überzugehen beginnt, wird etwas Alkohol nachgegossen, wodurch die Reaction gemässigt wird. Sobald die Reaction wieder stärker wird, muss von neuem Alkohol hinzugefügt werden, bis sämmtlicher eingetragen ist. Bei der angegebenen Grösse des Kolbens kommt es nur höchst selten vor, dass ein Ueberschäumen droht; eventuell kann demselben durch Aufgiessen von kaltem Wasser leicht vorgebeugt werden. Sobald die weissen Dämpfe anfangen zu verschwinden und rothbraunen, mehr durchsichtigen Platz machen, unterbricht man die Reaction durch Eingiessen von 1 l und mehr kalten Wassers und spült das abgeschiedene Knallquecksilber in ein Becherglas. Bei einiger Uebung kann man auf diese Weise mit zwei Kolben in einem halben Tage bequem 1 kg Knallquecksilber darstellen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 993.*)

Nitroverbindungen der Pyrrolreihe. — G. Ciamician und P. Silber, welche bekanntlich durch Einwirkung von Jod auf Pyrrol das neuerdings als Heilmittel aufgekommene Jodol oder Tetrajodpyrrol darstellten, haben nunmehr auch verschiedene Nitroverbindungen der Pyrrolreihe dargestellt. Dinitropyrrol $C^4H^2(NO^2)^2NH$ erhielten sie durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Carbopyrrolsäure. Es scheidet sich krystallinisch aus, wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und bildet dann grosse, bei 152° schmelzende Blätter. Die Mutterlaugen enthielten noch ein isomeres, bei 173° schmelzendes Dinitropyrrol, welches in langen Nadeln krystallisirt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1078.*)

Das Cantharidin, den physiologisch wirksamen Bestandtheil der Canthariden, studirte B. Homolka. Cantharidin löst sich in Alkalilösung bei anhaltendem Erhitzen auf und bildet dann ein Alkalisalz der Cantharidinsäure der Zusammensetzung $C^{10}H^{12}O^5M^2$. Die Cantharidinsäure entsteht demnach aus dem Cantharidin durch Aufnahme von 1 Mol. H^2O. Aus ihren Salzen durch Mineralsäuren in Freiheit gesetzt, soll sie nach Dragendorff sofort in Wasser und ihr Anhydrid, das Cantharidin, zerfallen. Verf. fand jedoch, dass dies bei verdünnten, kalten Lösungen nicht der Fall ist; dieselben schieden nach dem Ansäuern mit einer verdünnten Säure selbst bei stundenlangem Stehen keine Spur von Cantharidin ab, wohl aber beim Erwärmen auf 60—70°. Unter den angegebenen Bedingungen scheint also die Cantharidinsäure in ihrer wässerigen Lösung zu existiren. Die Isolirung gelang jedoch nicht.

Die Darstellung vollkommen reiner Alkalisalze geschieht am besten durch Umsetzen von cantharidinsaurem Silber mit der berechneten Menge Bromkalium oder Bromnatrium. Zur Darstellung des Silbersalzes löst man das Cantharidin in überschüssiger, verdünnter Natronlauge, neutralisirt genau mit Salpetersäure und fällt mit Silbernitrat. Das Silbersalz entspricht der Formel $C^{10}H^{12}O^5Ag^2 + H^2O$.

Cantharidinsäuredimethyläther $C^{10}H^{12}O^5(CH^3)^2$ erhielt Homolka durch Umsetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl. Derselbe bildet grosse, glänzende, flache Prismen, die bei 91° schmelzen, in Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich sind.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Cantharidin erhielt Verf. ferner unter Wasseraustritt ein Cantharidoxim der Formel $C^{10}H^{12}O^{3}(N.OH)$. Dasselbe ist in Aether und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt aus Wasser in prachtvollen, sternförmig gruppirten Nadeln. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1082.*)

Ueber den Wechsel der Valenz. — Wie M. Traube ausführt, ist die Ursache der wechselnden Valenz, mit der manche Elemente in Verbindungen eintreten, darin zu suchen, dass dieselben als geschlossene Moleküle eintreten. Das Aluminium z. B. ist, wie aus seinen organischen Verbindungen $(C^{2}H^{5})^{3}Al$ und $(CH^{3})^{3}Al$ hervorgeht, unzweifelhaft dreiwerthig. Die Halogenverbindungen besitzen aber, wie aus ihrer Dampfdichte hervorgeht, die Zusammensetzung $Al^{2}Cl^{6}$ u. s. w., zu deren Erklärung man eine Vierwerthigkeit des Aluminiums annehmen muss. Dieser Widerspruch schwindet, wenn man für das Molekül Aluminium die Sechswerthigkeit annimmt. Hiernach wären sämmtliche Verbindungen des Aluminiums, mit Ausnahme der organischen, Verbindungen des Aluminiummoleküls. Die Annahme, dass es Moleküle giebt, die mit einer ihnen eigenthümlichen Werthigkeit in Verbindungen eintreten, steht nicht im Widerspruch mit der Werthigkeitslehre, sondern erweitert dieselbe und ermöglicht in einigen Fällen eine schärfere Gruppirung der Elemente. So lässt sich die grosse Gruppe der zweiwerthigen Metalle in folgende Untergruppen zerlegen:

1) Metalle, die immer nur als zweiwerthige Atome in Verbindungen eintreten: Baryum, Calcium, Strontium, Magnesium, Zink, Cadmium, Beryllium.

2) Solche, die nicht nur als zweiwerthige Atome, sondern auch als Moleküle eintreten, die sechswerthig sind: Eisen, Mangan, Nickel, Cobalt, Chrom.

3) Solche, die ebenfalls nicht nur als zweiwerthige Atome, sondern auch als Moleküle eintreten, welche aber zweiwerthig sind: Kupfer, Quecksilber. An diese reiht sich das Silber, das immer (Verf. nimmt Chlorsilber = $Ag^{2}Cl^{2}$ an) als zweiwerthiges Molekül eintritt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1117.*)

Zur Kenntniss der Zinkstaubreaction theilt H. Schwarz die beiden folgenden interessanten Reactionen mit:

Wird Zinkstaub mit Kalkhydrat, das durch Befeuchten des Kalks mit wenig Wasser, Absieben und Trocknen bei 100° erhalten wird, gemengt und in einem Verbrennungsrohre fortschreitend mässig erhitzt, so erhält man nach der Gleichung $Zn + CaH^{2}O^{2} = ZnO + CaO + H^{2}$ eine regelmässige Entwickelung sehr reinen Wasserstoffs.

Mengt man den Zinkstaub mit einem gleichen Molekül $CaCO^{3}$ (Kreide), so erhält man unter gleichen Verhältnissen reines Kohlenoxyd: $Zn + CaCO^{3} = ZnO + CaO + CO$.

Das Kohlenoxyd wurde fast chemisch rein befunden. Es dürfte hier eine der bequemsten Methoden zur Darstellung von Kohlenoxyd vorliegen. Der Glührückstand ist nahezu weiss und könnte im Grossbetriebe wieder zu Zink reducirt werden. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1140.*)

Ueber die Nachweisung des Quecksilbers und des Sublimats bei toxicologischer Untersuchung organischer Substanzen. — Gelegentlich der Untersuchung einer verdächtigen Speise fand M. T. Lecco, dass sich bei der Destillation eine dunkel gefärbte Substanz verflüchtigte, die als feinste Blättchen auf der Oberfläche des farblosen und klaren Destillats schwamm. Beim längern Verweilen auf dem Filter verwandelte sich die Substanz in kleine metallische Kügelchen, welche als Quecksilber erkannt wurden. Da man gewöhnlich die verdächtigen Untersuchungsobjekte vor Allem auf flüchtige Gifte untersucht, so ist die Flüchtigkeit des Quecksilbers mit Wasserdämpfen zu beachten. Bekanntlich verändern sich lösliche Quecksilberverbindungen leicht durch den Einfluss organischer Materien. Aus einem der untersuchten Speise gleichen Speisegemisch von Fischen und Sauerkraut, dem

absichtlich etwas Sublimat beigemischt war, konnte Verf. dasselbe noch nach 15 Tagen durch Alkohol und Aether isoliren; nach 6 Wochen jedoch war Sublimat in der Speise nicht mehr nachweisbar.

Bei der Destillation der mit Sublimat versetzten Speise erfolgte dagegen die Reduction des Sublimats momentan und das reducirte Quecksilber, welches im feinsten Zustande in der Speise vertheilt war, destillirte merklich mit den Wasserdämpfen über. Das Sublimat muss also aus den organischen Gemengen, in denen es gesucht wird, sobald als möglich isolirt werden, damit es nicht beim längeren Stehen oder beim Erhitzen durch die Wirkung organischer Stoffe zerstört wird. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1175.*)

Ueber einen neuen stickstoffhaltigen Bestandtheil der Keimlinge von Lupinus luteus berichten E. Schulze und E. Steiger, welche denselben aus den Cotyledonen etiolirter Lupinenkeimlinge isolirten. Versetzt man den wässerigen Auszug der Cotyledonen mit Bleiessig, filtrirt und fügt dem alkalisch reagirenden Filtrate eine Mercurinitratlösung hinzu, so erhält man einen sehr starken Niederschlag. Zerlegt man denselben durch Schwefelwasserstoff, neutralisirt die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak und dunstet sie auf ein geringes Volumen ein, so krystallisirt zunächst Asparagin in beträchtlicher Menge aus; aus der Mutterlauge scheidet sich bei weiterem Verdunsten salpetersaures Arginin ab, verunreinigt mit Asparagin, von dem es sich in Folge seiner Löslichkeit in heissem verdünnten Weingeist leicht trennen lässt. Das salpetersaure Arginin krystallisirt sich aus Wasser in sehr feinen Nadeln der Formel $C^6H^{14}N^4O^2, HNO^3 + \frac{1}{2}H^2O$.

Setzte man die Base aus dem Phosphorwolframsäure-Niederschlag durch verdünnte Kalkmilch in Freiheit und nahm den überschüssigen Kalk durch Oxalsäure weg, so lieferte die Lösung beim Eindampfen im Wasserbade einen Syrup, welcher beim Stehen nach und nach Krystalle absetzte. Die Base hatte aber Kohlensäure angezogen.

Neutralisirt man die Lösung der freien Base mit Salzsäure, so erhält man beim Verdunsten salzsaures Arginin $C^6H^{14}N^4O^2, HCl$ in grossen, luftbeständigen Krystallen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1177.*)

Zusammensetzung des Weizenkeims. — In einer vorläufigen Mittheilung berichten Cl. Richardson und C. A. Crampton, dass sie aus den Weizenkeimen ein schnelltrocknendes Oel erhielten, ferner 15—18 Procent des Keimes an Zucker und zwar hauptsächlich Rohrzucker, sodann Allantoin, welches bis jetzt nur ein Mal als pflanzlicher Bestandtheil gefunden worden ist, ausserdem ein wachsartiges, nicht verseifbares Fett und mehrere Eiweissstoffe. Verf. werden demnächst eingehendere Mittheilungen machen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1180.*)

Untersuchungen über Strychnin. — Ein Hydrat des Strychnins, das Strychnol $C^{21}H^{22}N^2O^2 + 2H^2O$ erhielten W. F. Loebisch und P. Schoop. 30 g Strychnin wurden mit 30 g Natriumalkoholat und 150 ccm absolutem Alkohol gemischt und durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade die vollständige Lösung des Strychnins bewirkt. Der mit 50 ccm Wasser versetzte Kolbeninhalt wurde eingedampft, bis der Alkohol sich verflüchtigt hatte. Hierbei schied sich ein braunes Oel ab, welches sich bei längerem Stehen an der Luft mit einer festen Kruste überzog. Diese wurde abgetrennt und in Wasser gelöst, nun wurde Kohlensäure eingeleitet, wobei nach einigen Stunden ein schwach gelb gefärbter Niederschlag entstand, welcher abfiltrirt, abgesaugt und gereinigt das Strychnol darstellte. Es krystallisirt aus der ammoniakalischen Lösung über Schwefelsäure in weissen Krystallen mit 2 Mol. Krystallwasser. Es gelingt nicht, durch Wasserentziehung das Strychnol in Strychnin zurückzuverwandeln. Bei längerem Trocknen auf 200° war zwar alles Wasser entfernt, aber die kaffeebraune Substanz zeigte weder die Reactionen des Strychnins noch des Strychnols.

Löst man eine Spur Strychnol auf dem Uhrglase in einem Tropfen verdünnter Salpetersäure und fügt einen Tropfen englischer Schwefelsäure oder ein Körnchen Natriumnitrit hinzu, so entsteht augenblicklich eine carminrothe Färbung. Durch Säuren wird dagegen das Strychnol in Strychnin zurückverwandelt; kocht man eine verdünnte saure Strychnollösung nur kurze Zeit und macht dann mit Ammoniak alkalisch, so fällt reines Strychnin aus.

Nicht nur Wasser, sondern auch Wasserstoff lässt sich an Strychnin anlagern, indem man eine alkoholische Strychninlösung mit metallischem Natrium behandelt. Man gelangt so zum Strychninhydrür, über welches die Verf. demnächst berichten wollen. (*Monatsh. f. Chem. 7, 75.*)

Ueber aromatische Antimonverbindungen berichten A. Michaelis und A. Reese. Verf. haben bereits früher gezeigt, dass durch Einwirkung von Natrium auf ein durch Aether oder Benzol verdünntes Gemisch eines Metalloïd-Chlorids und Chlorbenzol vollkommen substituirte Phenylderivate des betreffenden Chlorids erhalten werden können.

Triphenylstibin $(C^6H^5)^3Sb$ entsteht auf diese Weise leicht durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Antimonchlorid und Chlorbenzol in Benzol nach der Gleichung:

$$SbCl^3 + 3C^6H^5Cl + 3Na^2 = (C^6H^5)^3Sb + 6NaCl.$$

Es bildet farblose, durchsichtige trikline Tafeln, die in Aether, Petroläther, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Chloroform sehr leicht löslich, in Wasser und Salzsäure unlöslich sind.

Nebenbei bildet sich Triphenylstibindichlorid $(C^6H^5)^3SbCl^2$, da das freie Triphenylstibin grosse Affinität zum Chlor besitzt und daher ähnlich wie Natrium wirkt. Es bildet lange dünne Nadeln, die in Petroläther unlöslich, in Aether und Alkohol schwer löslich sind. Durch alkoholische Alkalien wird es leicht in Triphenylstibinhydroxyd $(C^6H^5)^3Sb(OH)^2$ übergeführt; es bildet ein weisses leichtes Pulver, das in Aether und Petroläther unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich ist. Löst man letzteres in Salpetersäure, so krystallisirt beim Erkalten Triphenylstibinnitrat $(C^6H^5)^3Sb(NO^3)^2$. Es kann aus Alkohol in Blättchen umkrystallisirt werden und ist in Wasser unlöslich. (*Liebig's Ann. Chem. 233, 39.*)

Benzylarsenverbindungen erhielten A. Michaelis und U. Paetow auf ähnliche Weise. (*Ibid. 60.*)

Zur Kenntniss des Berthollet'schen Knallsilbers theilt F. Raschig mit, dass dasselbe der Formel NAg^3 entspricht. Man erhält es aus den Lösungen von Silberoxyd in Ammoniak auf dreierlei Art: 1) durch Stehenlassen an der Luft, 2) durch Erwärmen auf dem Wasserbade, 3) durch Fällen mit Alkohol. Für alle drei Verfahren ist es durchaus nothwendig, dass man möglichst concentrirte Lösungen anwendet; verdünnte Lösungen liefern einen nicht explosibeln Absatz, der Silber und Silberoxyd enthält, aber keinen Stickstoff. (*Liebig's Ann. Chem. 233, 93.*)

Untersuchungen über Uran aus dem Nachlasse von Cl. Zimmermann. Das Uran hat das Atomgewicht von 239,02 oder abgerundet 239, wie durch eine Reihe der sorgfältigsten Atomgewichtsbestimmungen bewiesen wird. Von den beiden von Peligot beschriebenen intermediären Uranoxyden U^3O^8 und U^2O^5 existirt nur das erstere und ist auch nur dann beständig, wenn es im Sauerstoffstrom erhitzt und darin erkalten gelassen wurde, während es beim Erhitzen in einem indifferenten Gase, wie Stickstoff oder Kohlensäure, geglüht allmählich vollständig in Urandioxyd UO^2 übergeht. Das angebliche Oxyd U^2O^5 ist ein Gemenge von U^3O^8 und UO^2. (*Liebig's Ann. Chem. 232, 273.*)

Die Atomgewichte des Cobalts und des Nickels wurden gleichfalls von Cl. Zimmermann von neuem bestimmt und ermittelt Co = 58,74, Ni = 58,56. Da die Angaben der Lehrbücher über die Eigenschaften der

Monoxyde des Cobalts und des Nickels nicht ganz zuverlässig erscheinen, macht Z. folgende Angaben. Das Cobaltoxyd CoO ist hellbraun, nicht magnetisch und geht beim Erhitzen auf dem Platinblech rasch in ein höheres, schwarzes Oxyd über. In verdünnter Salzsäure löst es sich mit rosa, in concentrirter mit tiefblauer Farbe, entsprechend auch in Schwefelsäure, concentrirte Kali- oder Natronlauge lösen es in der Wärme mit tiefblauer Farbe, Ammoniak nicht. Das Nickelmonoxyd NiO ist schön hellgrün, nicht magnetisch und löst sich beim Erwärmen in Salzsäure und Salpetersäure mit grüner Farbe. Natronlauge verändert selbst im concentrirten Zustande auch beim Erwärmen das Nickelmonoxyd nicht. (*Liebig's Ann. Chem. 232, 324.*)

Ueber Zirkonium. — Die Darstellung des von Spuren anderer Metalle freien Zirkons ist sehr schwierig, besonders bei Gegenwart von Eisen, Titan, Niob und einigen anderen der seltenen Elemente, und es giebt zur Zeit noch keine gute Methode zur Bestimmung desselben in Mineralien, die nur geringe Mengen davon enthalten. Wie G. H. Bailey nunmehr gefunden, bietet Wasserstoffsuperoxyd ein Trennungsmittel. Mit einer ziemlich concentrirten Lösung von H^2O^2 ist die Fällung eine vollkommene; Eisen, Thonerde, Titan, Niob, Tantal, Zinn und Silicium werden nicht gefällt und sind dies die Körper, welche gewöhnlich zusammen mit dem Zirkonium vorkommen und nach der gewöhnlichen Methode nur schwer zu trennen sind. (Das Zirkon wird in Gestalt eines Oxyds von der Zusammensetzung Zr^2O^5 gefällt.) (*Liebig's Ann. Chem. 232, 352.*) *C. J.*

Vom Auslande.

Gegenwart von Cinchonidin in dem Chininsulfat des Handels. — A. J. Cownley berichtet über eine grössere Anzahl von Chininuntersuchungen, um die von de Vrij kürzlich aufgestellte Behauptung, dass alles Chininsulfat des Handels mehr als 5 Procent Cinchonidin enthielte, zu widerlegen oder doch zu berichtigen. Cownley untersuchte während einer Reihe von Jahren 40 verschiedene Proben von Chininsulfat und theilt dieselben in der von ihm aufgestellten Tabelle in zwei Gruppen. Die erste derselben (28) enthält 7 Sorten, welche gar kein Cinchonidin enthalten, eine weitere Anzahl enthält nur Spuren und darauf steigt der Gehalt allmählich bis zu 5 Procent. Die zweite Gruppe, welche im Ganzen 12 Nummern umfasst, enthält diejenigen Sorten, welche über 5 Procent Cinchonidin, zum Theil bis zu 9, und eine Sorte bis zu 13 Procent enthalten. Cownley glaubt, dass die Behauptung de Vrij's, alles Chininsulfat des Handels enthalte über 5 Procent Cinchonidin, nicht aufrecht erhalten werden könne. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 797.*)

Zersetzlichkeit von Cocaïn und Atropin. — Anknüpfend an seine früheren Mittheilungen über den Einfluss von Cocaïn und Atropin auf Phenolphtaleïn erwähnt Flückiger, dass verschiedene unreine Handelssorten sowohl auf Phenolphtaleïn als auch auf Lackmus einwirken. Ja sogar das reinste Cocaïn röthet nach seinem Auflösen in Wasser und nach dem Abdampfen deutlich Lackmus, ein Beweis, dass das Cocaïn schon durch den Einfluss des kochenden Wassers wahrscheinlich in Ecgonin und Benzoësäure zersetzt wird. Nach mehrtägigem Erhitzen in verschlossener Röhre konnte die erwähnte Zersetzlichkeit noch deutlicher bemerkt werden und in gleicher Weise fand Flückiger auch für Atropin, dass längerer Einfluss von Wasser bei 100° eine Zersetzung hervorrief. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, S. 800.*)

Cocaïnbenzoat. — B. H. Paul berichtet über ein von ihm untersuchtes Präparat von Cocaïnbenzoat, welches von Paris aus in den Handel gekommen war. Seit einiger Zeit ist man auf das benzoësaure Salz des Cocaïns aufmerksam geworden, da Bignon demselben gute Wirkung und grössere Haltbarkeit nachgerühmt hatte. Die Bereitung geschieht in der Weise, dass man Benzoësäure und Cocaïn im äquivalenten Verhältniss von 122 : 303 in con-

centrirter wässeriger Lösung zusammenbringt. Das Salz krystallisirt gut, hat jedoch, wie es scheint, keine besonderen Vorzüge vor dem Hydrochlorat.

Was das oben erwähnte Präparat betrifft, so sollte dasselbe aus einer 5procentigen Lösung des Cocaïnbenzoats bestehen; die Untersuchung constatirte jedoch die Abwesenheit sowohl von Cocaïn als von Benzoësäure; dagegen lag die Vermuthung nahe, dass das Präparat Benzoylecgonin enthielt, und dass dieses vielleicht bei der Bereitung durch zu starkes Erhitzen entstanden sei. Da jedoch Controlversuche mit benzoësaurem Cocaïn die Beständigkeit desselben in kochender wässeriger Lösung bewiesen, so war auch die genannte Möglichkeit ausgeschlossen und Paul behält sich daher das endgiltige Urtheil über das Präparat vor, da es noch weiter untersucht werden soll. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 817.*)

Der Eucalyptus und seine Produkte. — Die in so vielfacher Beziehung wichtige und interessante Pflanzengruppe der Eucalyptus behandelt J. Bosisto in einem eingehenden Vortrage, gehalten vor der Medical Society of Victoria. Nachdem er sich über die Geschichte und über den botanischen Charakter verbreitet hat, sagt er über die noch häufig irrigen Ansichten von der richtigen Stammpflanze, dass das Genus Eucalyptus aus über 150 Arten besteht, welche ebenso wie die Cinchonen, ausserordentlich variiren in der äusseren Beschaffenheit und in der Menge an ätherischem Oel und an wirksamen Substanzen im Allgemeinen. Da man den Eucalyptus globulus am häufigsten wild antrifft und da dieser Baum auch in Europa cultivirt wurde, so lag der Irrthum nahe, diesen Baum als die eigentliche Stammpflanze der Eucalyptusprodukte zu halten und in medicinischen und pharmaceutischen Blättern zu beschreiben. Kein einziges der Handelsprodukte stammt jedoch von diesem Baum allein ab und manche stehen in gar keiner Beziehung zu demselben. Ausser dem bei uns bekannten Oleum Eucalypti, sowie dem Kino und dem Catechu erwähnt Bosisto noch einen Succus Eucalypti rostrati und Succus Eucalypti globuli laminae. Der letztere, durch Auspressen der frischen Blätter gewonnen, findet als Tonicum, Antiperiodicum und Antisepticum die mannigfachste innerliche und äusserliche Anwendung.

Die Mittheilungen über die chemische Zusammensetzung enthalten nichts Neues, dagegen geben wir hier einige Formeln wieder, welche für den medicinischen Gebrauch von Bosisto angeführt sind. Aeusserlich wird das Oel für sich oder mit Olivenöl, auch mit Vaselin in verschiedenen Verhältnissen gemischt angewendet, z. B.

Ol. Eucalypti 3 Theile,
Ol. olivar. 1 Theil.
m.

Eine mildere und stetige Form der Anwendung erhält man, wenn man einen Theelöffel Oel mit einem halben Liter Wasser durchschüttelt, mit diesem Gemisch Lappen tränkt und diese unter öfterer Erneuerung auf die schmerzhafte Stelle legt.

Für den innerlichen Gebrauch empfiehlt Bosisto 5 Tropfen des Oels auf Zucker zu geben, ferner giebt er noch folgende Formeln:

R. Ol. Eucalypti . . .	3,5	R. Ol. Eucalypti . . .	3,5
Pulv. gummi arab. .	10,0	Infus. lini	100,0
Sacchar.	15,0	Syr. simpl. . . .	20,0
Aq. cinnam. ad . .	120,0	m.	
m.			

Als Anthelminticum wird das Oel zu 2 bis 4 g per Klysma gegeben.

Intoxicationen kommen bei hohen Dosen vor, sind aber im Gegensatz von Opium und Alkohol, mit denen das Mittel sonst Aehnlichkeit hat, von ruhigem Schlaf gefolgt. Gegenmittel ist schwarzer Kaffee. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 802.*)

Neue Reactionen des Hydrastins. — Von A. B. Lyons liegen einige Ergänzungen zu einer früheren Arbeit über Hydrastin vor, welche sich hauptsächlich auf die Reactionen dieses Alkaloïds beziehen.

1) Reines Hydrastin löst sich in reiner kalter Schwefelsäure mit ganz schwach gelber Farbe, welche beim Erhitzen in ein dunkles Violettblau übergeht. Wenn die Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure enthält, wird die Lösung gelb; ist die Salpetersäure im Verhältniss von 1 : 1000 vorhanden, so wird die Lösung orange, bei grösserer Menge erst orange, dann blassroth.

2) Reine Salpetersäure giebt eine orangegelbe Farbe, welche sich sehr beständig zeigt, bei Zusatz von Wasser scheidet sich ein harziger Rückstand ab und die Lösung zeigt eine schön blaue Fluorescenz.

3) Die Einwirkung oxydirender Agentien ist sehr interessant. Löst man das Alkaloïd in concentrirter Schwefelsäure und setzt darauf eine Spur Mangansuperoxyd hinzu, so erhält man zuerst eine orangegelbe Farbe, welche in kirschroth und schliesslich in carminroth übergeht; nach einiger Zeit, vielleicht wenn die Säure etwas Wasser angezogen hat, wird die Mischung wieder blass orangegelb. Diese Reaction ist sehr charakteristisch und besonders im Gegensatze zu Berberin und Strychnin wichtig.

4) Mit Schwefelsäure und Baryumjodat (oder Jodsäure) geht die gelbe Farbe rasch in carmoisin, blutroth und orange über.

5) Sulphomolybdänsäure giebt eine grüne, langsam in braun übergehende und dann allmählich verschwindende Farbe — eine sehr charakteristische Reaction

6) Die auffallendste Reaction des Hydrastins ist diejenige mit Kaliumpermanganat. Wenn zu einer Lösung des Hydrastins etwas verdünnte Schwefelsäure und darauf einige Tropfen einer Lösung von Kaliumpermanganat gegeben werden (Zehntelnormal), so wird die Färbung des Permanganats sofort zerstört und die Flüssigkeit nimmt eine intensiv blaue Fluorescenz an. Ein einziger Tropfen einer einprocentigen Lösung von Hydrastin ist fähig, einem grossen Reagensglas voll Flüssigkeit intensive Fluorescenz zu ertheilen.

Der fluorescirende Körper unterscheidet sich vom Aesculin durch seine Unlöslichkeit in Chloroform.

Wenn Kaliumpermanganat im Ueberschuss zugegeben wird, zersetzt sich das Alkaloïd vollkommen und der fluorescirende Körper wird weiter oxydirt, so dass die Fluorescenz verschwindet.

In den Lösungen des Hydrastinhydrochlorats wird keine Fluorescenz hervorgebracht, wie schon Husemann feststellte. Lyons ist jedoch nicht der Ansicht, dass der fluorescirende Körper in der Wurzel von Hydrastis schon vorgebildet sei. (*Drug. Circ. 1886, p. 59. — Chem. Drugg. 1886, 250.*)

Prüfung des Pancreatins. — Eine grössere Anzahl verschiedener Handelssorten des Pancreatins hat Snow untersucht. Es wurde sowohl der Diastasewerth auf Stärke, als auch auf Milch und schliesslich die emulgirende Kraft bestimmt. Der Diastasewerth wurde in der Weise gefunden, dass zu einer bestimmten, in Wasser gelösten Menge des Pancreatins Stärkelösung in kleinen Mengen gegeben und bei 40° C. einige Minuten digerirt wurde; der Punkt, an welchem die Stärke sich nicht mehr zersetzte, wurde durch Jodlösung bestimmt. Die Zahlen, welche Snow für 13 verschiedene Sorten von Pancreatin fand, differiren ausserordentlich; 1 ccm einer Mischung von einem Theil Pancreatin mit 100 Theilen Wasser führte in Glycose über die nachstehend angegebene Anzahl von ccm volumetrischer Stärkelösung (U. St. Ph.): 19; 14; 5; 4; 1; 1; 4; 2,2; 3,5; 0,5; 0,5; 0,75; 0,5. In gleicher Weise wurde der fermentive Werth auf Milch bestimmt und es wurden in derselben Reihenfolge folgende Werthe gefunden: 29; 39; 1; 5; 4,5; 0; 1; 0,5; 0,5; 0,5; 0,5; 0,5; 2,5 ccm Milch. Die Prüfung auf die emulgirende Kraft ergab, in welcher Weise sie auch ausgeführt wurde, kein Resultat, so dass Snow dieselbe überhaupt für werthlos erklärt. (*New Idea 1885, 449.*)

Beiträge zur Tanninbestimmung. — Procter bespricht in einem Vortrage vor der „Newcastle Section of the Society of Chem. Ind.“ die Methoden zur Bestimmung des Tannins, besonders die Löwenthal'sche Methode und äussert sich zu Gunsten derselben. Dagegen scheint ihm die von Schröder

empfohlene zwölfstündige Extraction vermittelst eines von dem letzteren Autor construirten Apparates unnöthig und zeitraubend. Procter ist der Ansicht, dass ein halbstündiges Kochen der Substanz (10 bis 20 g) mit einem Liter Wasser in einer grossen Flasche vollkommen genügt und dass dies auch die schnellste Methode sei. Man giebt die Flüssigkeit nach dem Kochen in eine Literflasche und füllt nach dem Erkalten zu einem Liter auf. Ob nach der Schröder'schen Auskochungsmethode wirklich bessere Zahlen erhalten werden, sollen noch vergleichende Untersuchungen feststellen. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 843.*) Dr. *O. S.*

Zur Bestimmung der atmosphärischen Kohlensäure hat Roster einige Modificationen der seither gebräuchlichen Apparate ersonnen und ist mit deren Leistung, sowohl was Zeitgewinn, als Genauigkeit der Resultate anbelangt, durchaus zufrieden. Er leitet die Luft in ausgiebiger Zertheilung durch eine Lösung von 200 g Kalihydrat im Liter, entwickelt später die hier gebundene Kohlensäure durch verdünnte Schwefelsäure von 1,650 spec. Gewicht und misst das entwickelte Gasvolumen. Im Princip deckt sich also seine Methode mit denjenigen von Levy, Müntz und Aubin, während der Unterschied eben hauptsächlich in der Vervollkommnung der durch beigegebene Zeichnungen verdeutlichten Apparate liegt. (*L'Orosi, 1886, pag. 109.*)

Untersuchungen über Esterbildung haben Bertoni auch ein relativ einfaches Verfahren zur Herstellung verschiedener Salpetersäureäther in kleinen, zu Vorlesungszwecken geeigneten Mengen finden lassen. Er bringt nämlich zu Nitroglycerin, welches sich in einer starken, auf einer Seite zugeschmolzenen Glasröhre befindet, die in Eiswasser steht, den betreffenden Alkohol in der berechneten Menge, bewegt vorsichtig, wodurch eine emulsionsartige Mischung entsteht und überlässt der Ruhe, wobei sich zwei klare Schichten bilden, die untere aus Glycerin, die obere aus dem gewünschten Salpetersäureester bestehend, denn:

$$\begin{array}{l} CH^2.ONO \\ | \\ CH.ONO \\ | \\ CH^2.ONO \end{array} + 3ROH = 3RONO + \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2OH. \end{array}$$

Die Reaction führt allemal dann zum gewünschten Ziel, wenn der benutzte Alkohol in Wasser löslich ist, nicht aber der gebildete Ester. Die Trennung des letzteren von der unten befindlichen Glycerinschicht wird vereinfacht durch nachträgliches Zugiessen von kaltem Wasser, welches das Glycerin aufnimmt, während der Ester oben aufschwimmt und mittelst eines Scheidetrichters leicht für sich gesammelt werden kann. (*Annali di Chim. e Farmacol. 1886, p. 166.*)

Die Fettbestimmung in der Milch ist von Sartori zum Gegenstand vergleichender Prüfung der Brauchbarkeit der verschiedenen bislang in Uebung befindlichen Methoden gemacht worden. Hiernach ist das lactobutyrometrische Verfahren angesichts seiner grossen Einfachheit keineswegs von der Hand zu weisen. Das alte Verfahren von Marchand kann da, wo es sich, wie in der Käserei, um technische Analysen handelt, mit Vortheil verwendet werden. Mit der Adam'schen Modification ist es zur Marktcontrole ausreichend. Wird dann auf Grund des so ermittelten vorläufigen Befundes im Laboratorium genauer untersucht, so bedient man sich hierbei am besten des Soxhlet'schen Apparates. Wenngleich dann nahezu eine Stunde zu einer Bestimmung erforderlich ist, so lassen sich doch in der gleichen Zeit fünf solche Bestimmungen neben einander machen und das Resultat ist ein absolut sicheres. (*Annali di Chim. e Farmacol. 1886, p. 158.*)

Sublimatmolken werden als kräftiges und nicht reizendes Antisepticum von Giacosa nachdrücklichst empfohlen, welcher an dem Lister'schen Sublimatblutserum rügt, dass es mangels hinreichender Blutmengen nicht stets

leicht zu beschaffen sei und ferner keine starke Verdünnung ohne Abscheidung erheblicher Quecksilbermengen und entsprechender Minderung des antiseptischen Effects ertrage. Wenn in 1000 g auf gewöhnliche Weise bereiteter Molken 1 g Sublimat gelöst wird, so findet keine nennenswerthe Fällung statt, sondern die ganze Sublimatmenge bleibt als Albuminverbindung in Lösung. Diese Flüssigkeit zeigt noch nach 3 Monaten keine Spur von freiwilliger Zersetzung und scheint bei der Wundbehandlung die Vorzüge der einfachen wässerigen Sublimatlösung, d. h. constante Zusammensetzung und mässigen Sublimatgehalt bei sicherer Antisepsis, mit denjenigen des Sublimatalbumins, also mit fast völliger Reizlosigkeit zu verbinden. (*Annali di Chim. e Farmacol. 1886, p. 152.*)

Die Entstehung des Milchzuckers im Thierkörper, welcher den ersteren nicht fertig gebildet zugeführt erhält, da noch in keiner Pflanze Milchzucker nachgewiesen wurde, ist von Muntz näher verfolgt und experimentell studirt worden. Derselbe ging von der Untersuchung derjenigen Pflanzenstoffe aus, welche mit Salpetersäure Schleimsäure liefern, und fand, dass Gummi, Pflanzenschleim und Pectinkörper bei der Behandlung mit heisser, sehr verdünnter Schwefelsäure Spaltungsprodukte liefern, unter welchen ein mit der Galaktose der Milch völlig identischer Zucker niemals fehlt. Da nun das Futter der Pflanzenfresser jene Pflanzenstoffe stets in einer zur Bildung des von ihnen producirten Milchzuckerquantums mehr als ausreichenden Menge enthält, so dürfte die Entstehungsweise dieses Absonderungsprodukts der Milchdrüsen durch Annahme einer innerhalb des thierischen Organismus vor sich gehenden Spaltung von Pectinstoffen, Pflanzenschleim und Gummi ihre einfache Erklärung gefunden haben. (*Ac. d. sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 486.*)

Methylalkohol und Kupfersulfat gehen nach de Forcrand eine chemische Verbindung ein, welche zu Stande kommt, wenn man das entwässerte Kupfersulfat bei gewöhnlicher Temperatur auf Methylalkohol wirken lässt, wo dann ziemlich rasch Grünfärbung von Sulfat und Flüssigkeit eintritt und man die entstandenen feinen Krystalle, welche aus gleichen Aequivalenten Kupfersulfat und Methylalkohol bestehen, von dem Ueberschusse des letzteren durch Filtration trennen und auf poröser Steinplatte trocknen kann. (*Ac. d. sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 485.*)

Zwei isomere Modificationen von Chromsesquichlorid sind als thatsächlich existirend von Recoura nachgewiesen worden, eine grüne und eine graue. In Wasser gelöst vermögen sie ineinander überzugehen und es bildet die graublaue Lösung den stabilen Zustand der verdünnten, die grüne denjenigen der concentrirten Lösungen. Bei der directen Auflösung einer Chromverbindung in Salzsäure wird beinahe stets eine intermediäre Lösung erhalten. Aus allen diesen Lösungen aber wird durch die äquivalente Menge Kali stets ein und dasselbe Chromoxyd gefällt. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 478, de l'Ac. d. sc.*)

Zur Unterscheidung der Citronensäure von Weinsäure und Aepfelsäure empfiehlt Méan, dieselbe mit 0,7 Theilen ihres Gewichtes Glycerin bis zur Entwickelung von Acroleïndämpfen zu erhitzen, dann die Masse in etwas Ammon aufzunehmen, letzteres durch gelindes Erwärmen wieder zum grösseren Theile zu verjagen und nun 2 Tropfen fünffach verdünnter rauchender Salpetersäure zuzusetzen, wobei nur die Citronensäure eine grüne, beim Erwärmen in Blau übergehende Färbung giebt. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 477.*)

Die Giftigkeit des Harns ist im Zusammenhange mit Forschungen über die physiologische Wirkung einer Reihe von Körperexcreten durch Bouchard näher untersucht worden. Zur Ermöglichung von Vergleichungen hat derselbe eine neue Einheit, welche er „Toxie“ nennt, aufgestellt und versteht unter derselben die Menge eines Stoffes, welche zur Tödtung von 1 Kilo

lebenden Körpers erforderlich ist. Es ist nachgewiesen, dass der Harn, welcher wie alle anderen bei diesen Arbeiten in Betracht kommenden Stoffe, in die Venen von Kaninchen injicirt wurde, lediglich durch die in ihm gelösten Stoffe schädlich wirkt. Der gesunde, erwachsene Mensch producirt durchschnittlich in 24 Stunden pro Kilo seines Körpergewichtes soviel Harngift, als zur Tödtung von 465 g lebenden Körpers erforderlich ist, so dass sein urotoxischer Coëfficient 0,465 beträgt und er in 52 Stunden die zu seiner eigenen Vergiftung hinreichende Menge Harnsubstanzen liefert. Obgleich der während des Schlafes abgesonderte Harn ein höheres specifisches Gewicht hat, als der andere, ist er gleichwohl meist weniger toxisch. Seine Toxicität beträgt ein Minimum vor dem Schlafengehen, ein Maximum nach dem Aufstehen. Auch eine gewisse Abschwächung der Giftigkeit des Tagesharns durch diejenige des Schlafharns ist beobachtet worden. (*Ac. d. sc. par Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 466.*)

Rothe Theerfarbstoffe im Rothwein lassen sich in relativ einfacher Weise und noch in Mengen unter 0,5 mg in 10 ccm Wein nach Cazeneuve mittelst verschiedener Metalloxyde nachweisen, welche beim Erwärmen mit dem Wein den Theerfarbstoff an sich nehmen, so dass farblose Filtrate resultiren. Es sind dieses das gelbe Quecksilberoxyd, feuchtes Bleioxydhydrat, Zinnoxydulhydrat und gelatinöses Eisenoxydhydrat, von denen besonders das letztgenannte am intensivsten und auf alle in Betracht kommende Farbstoffe wirkt, während z. B. das Zinnoxydul die Fuchsine und das Bleioxydhydrat ausserdem auch das Safranin passiren lässt. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 463.*)

Nachweis von Farbstoffen im Rothwein ist seit Jahr und Tag ein permanenter Artikel der Fachblätter, besonders der französischen, geworden, und deshalb sieht zwar auch Bellier vollständig ein, dass es an Methoden zum Nachweis von Cochenille, Phytolacca decandra, Orseille und Rothrübensaft im Rothwein nicht fehlt, allein er will trotzdem das von ihm angewendete Verfahren der wissenschaftlichen Welt nicht vorenthalten. Man bedarf hierzu zwei Salzmischungen, einmal eine solche aus 94 Th. entwässertem Zinnchlorür und 217 Th. entwässertem Borax, dann eine solche aus gleichen Theilen entwässertem Borax und gepulvertem Bleiacetat. Man erhitzt zunächst eine Probe von 10 ccm Wein mit einer Prise der Bleiboraxmischung von etwa 0,4 g und filtrirt. Reiner Wein liefert ein farbloses oder gelbliches, der mit Orseille gefärbte ein violettes Filtrat. Verfährt man in gleicher Weise unter Benutzung der Zinnboraxmischung, so verrathen sich die genannten drei anderen Farbstoffe durch rothe Färbung des Filtrats, welches bei reinem Wein auch hier farblos oder schwach gelblich sein soll. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 461.*)

Die Oxydation der Brenzölsäure wurde von Carette sowohl mittelst Kaliumpermanganat für sich oder mit Zugabe von Schwefelsäure, als auch mittelst Salpetersäure ausgeführt. In allen drei Fällen wurden als Oxydationsprodukte erhalten: Bernsteinsäure, Adipinsäure und Isopyroweinsäure. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 457.*) Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Leitfaden zur Vorbereitung auf die Apotheker-Gehülfen-Prüfung von Dr. Fr. Elsner, Apotheker. Mit einer Zusammenstellung der gesetzlichen Bestimmungen über die Rechte und Pflichten der Deutschen Apotheker-Gehülfen von Dr. H. Böttger, Redacteur der Pharmaceutischen Zeitung.

Dritte, sehr vermehrte und verbesserte Auflage. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin, Verlag von J. Springer, 1886. Preis 8 Mark. — Die vorliegende dritte Auflage des Leitfadens ist einer völligen Umarbeitung der zweiten gleich zu achten, der ersten Ausgabe des Buches ähnelt sie auch im Aeusseren nicht mehr. Jetzt 530 Seiten gross Octav, zuerst 390 Seiten kleineren Formates. Daraus schon ist zu ersehen, dass das Werk immer den Verhältnissen entsprechend vermehrt worden ist; durch Umarbeitung einzelner Abschnitte und Einfügung neuer Theile wurde es aber auch verbessert. Die Physik und der chemisch-pharmaceutische Theil haben reichliche Zusätze erfahren; der botanisch-pharmakognostische Theil wurde völlig umgearbeitet und aufgebaut auf ein System, welches zur Zeit als das vollkommenste gilt und in Luerssen seinen besten Bearbeiter gefunden hat; ganz neu eingefügt ist der Abschnitt: Die Apotheke und die in ihr vorkommenden Arbeiten der Receptur und der Defectur.

Die Elsner'schen Werke sind seit lange und mit Recht so beliebt bei den Apothekern, dass ein neu erscheinendes einer besonderen Empfehlung nicht mehr bedarf. Die äussere Ausstattung des Buches ist eine sehr gute.

Dresden. *G. Hofmann.*

Encyclopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Professor Dr. W. Förster u. s. w. — Erste Abtheilung, 44. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Zoologie, Anthropologie und Ethnologie. Sechszehnte Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1885. 128 S. in gr. 8°. — Inhalt: „Icteridae" (Schluss) bis „Kalunda". — Wiederum eine reiche Fülle des Interessanten und Wissenswerthen, besonders aus dem Gebiete der Ethnologie. Sind doch beispielsweise in vorliegender Lieferung nicht weniger als 250 grössere oder kleinere ethnographische Artikel oder Erklärungen enthalten, sämmtliche aus der sachkundigen Feder des Herrn von Hellwald! „Indianer", „Innuit" (Eskimo), „Isländer", „Italiener", „Kaffern", „Kalifornier", — das sind Artikel, welche in ihrer erschöpfenden Behandlung das weitgehendste Interesse beanspruchen. Und der über 17 Seiten umfassende Artikel „Juden" stellt wohl eine kleine Monographie dieses merkwürdigen Völkertypus dar! — Bei dieser reichen Auswahl ethnologischen Stoffes ist indessen auch für den Zoologen ein nicht minder reich bearbeitetes Feld erschlossen. Dies beweisen die hochinteressanten Abhandlungen Taschenberg's über „Insecta", „Ixodea" (Holzböcke), „Ixodes", ferner v. Mojsisovics' über „Integument", und viele andere. — Endlich hat es Prof. Jäger — last not least! — auch in dieser Lieferung verstanden, das Interesse des Lesers in hohem Grade zu fesseln durch seine Abhandlungen über „Idiosynkrasie", „Inhalation", „Instinct", „Jungenliebe", „Jungfrau" u. s. w.

Zweite Abtheilung, 32. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Chemie. Fünfzehnte Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1885, 128 S. in gr. 8°. — Der Artikel „Eisen" (S. 497—534) wird zu Ende geführt und umfasst folgende Abschnitte: Eisenlegirungen, Eisenoxyde, Schwefelverbindungen, Fluorverbindungen, Chlorverbindungen, Brom- und Jodverbindungen, Verbindungen mit Stickstoff, Phosphor und Arsen, Verbindungen mit Kohlenstoff, Bor und Silicium, Sauerstoffhaltige Salze, Analytisches Verhalten. — Hieran schliesst sich die Abhandlung über „Eiweisskörper" an (S. 534—589) als die umfangreichste in diesem Hefte, an welche sich anreihen die Artikel: „Electrolyse", „Elemente", „Erbium", „Erden", „Ernährung", „Essigsäure". — Der Schluss des Artikels „Essigsäure" wird zugleich den Schluss des III. Bandes dieses bedeutungsvollen Handwörterbuchs bilden.

Zweite Abtheilung, 33. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Mineralogie, Geologie und Paläontologie. Elfte Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1885. 128 S. in gr. 8. — Inhalt: Schluss des Artikels „Silicate" von Prof. Dr. Kenngott (S. 257—291); „Silurisches System" von Dr. Friedr. Rolle (S. 292—306); „Sklerite" von Prof. Dr. Kenngott

(S. 306—320); „Spongien“ von Dr. F. Rolle (S. 320—335); „Sulfate“ von Prof. Dr. Kenngott (S. 335—344); „Systematik der Minerale“ von Prof. Dr. Kenngott (S. 344—352); „Tertiär-System“ von Dr. F. Rolle (S. 352 bis 371); „Tiefseebildung“ von Dr. F. Rolle (S. 371—373); „Trias-System“ von Dr. F. Rolle (S. 373—384). — Auch aus diesen 3 neuen Lieferungen empfangen wir ein hervorragendes Bild von der wissenschaftlichen Gründlichkeit wie praktischen Brauchbarkeit der Encyclopädie der Naturwissenschaften. *A. Geheeb.*

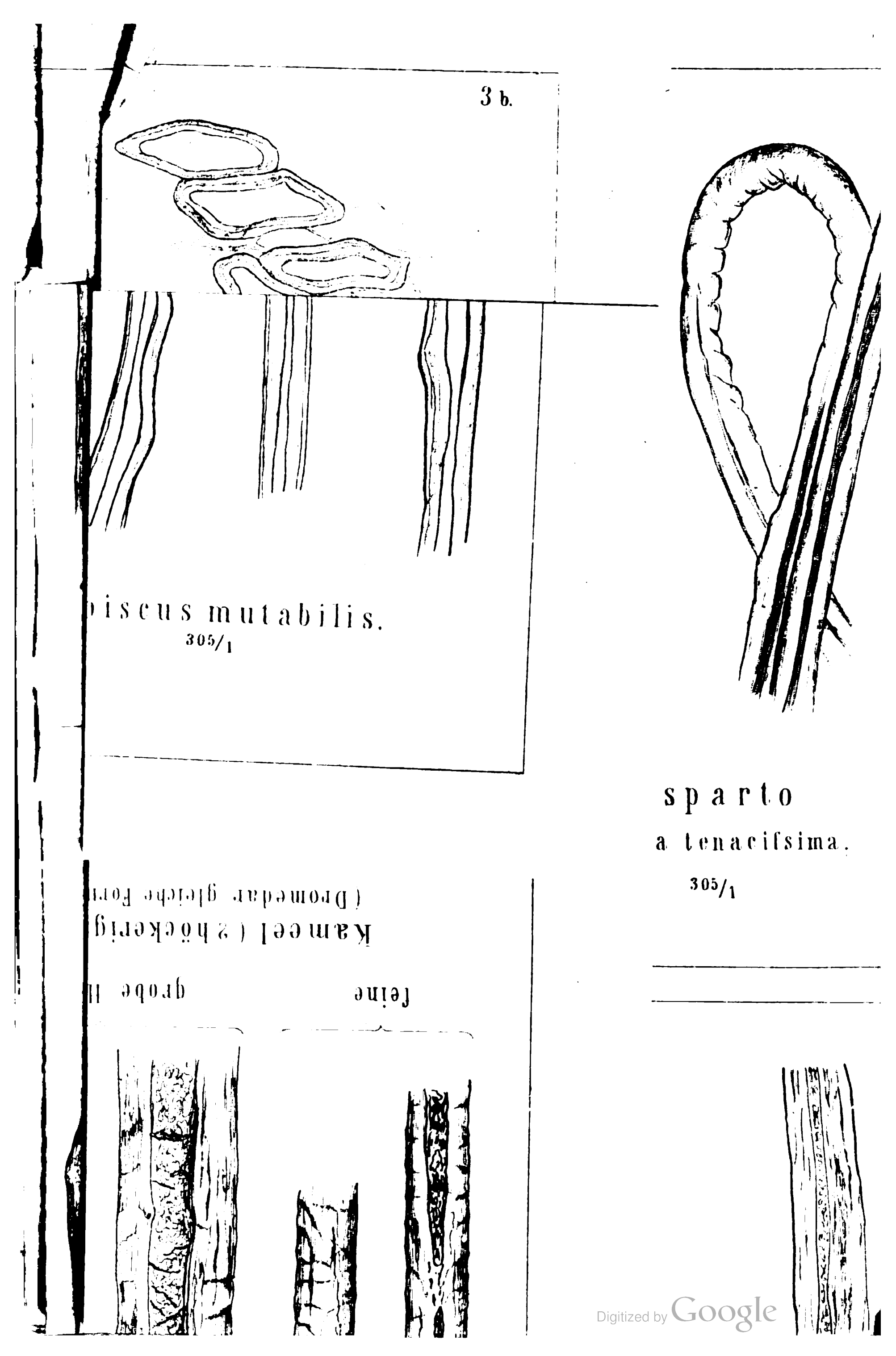
Analyse der Fette und Wachsarten. Von Dr. Rudolf Benedikt, Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule zu Wien. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin. Verlag von Julius Springer. 1886. — Die Analyse der Fette lag noch vor wenigen Jahren ziemlich im Argen, inzwischen hat dieselbe aber ganz bedeutende Fortschritte gemacht und ist dahin gelangt, dass der Analytiker im Stande ist, eine Reihe der wichtigsten Fragen, welche seitens des Handels, der Industrie und nicht minder seitens der Polizeibehörden über die Natur, die Reinheit u. s. w. der Fette an ihn gestellt werden können, ohne allzu grosse Schwierigkeiten beantworten zu können. Das ausserordentlich reichhaltige Material, welches sich in dieser Hinsicht angesammelt hat, ist aber in den verschiedensten Zeitschriften zerstreut, und es ist deshalb mit Dank anzuerkennen, dass sich der Verfasser der Mühe unterzogen hat, dasselbe zu sammeln, systematisch zu ordnen und eventuell zu ergänzen.

In den beiden ersten Abschnitten des Werkes bespricht R. Benedikt zunächst die Bestandtheile der Fette und Wachsarten, sowie ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften, während das dritte Capitel den Bestimmungen der nicht fettähnlichen Beimengungen, wie z. B. des Wassers, der Stärke etc. und der Vorbereitung der Fettsubstanz zur Analyse gewidmet ist. Im vierten Abschnitte giebt der Verfasser die Methoden zur Ermittlung der physikalischen Eigenschaften der Fette an. Als physikalische Eigenschaften, welche sehr häufig zur Unterscheidung der Fette, sowie zur Beurtheilung ihrer Reinheit dienen können, werden herangezogen: die Consistenz, die Farbe, das specif. Gewicht, der Schmelz- und Erstarrungspunkt, das optische Brechungsvermögen und das electrische Leitungsvermögen. Kurz berührt werden in den Abschnitten 5 und 6 die Elementaranalyse und die qualitative wissenschaftliche Untersuchung eines Fettes bekannter Herkunft, welche beide für den Zweck des Werkes belanglos sind. Um so wichtiger erscheinen dagegen die beiden folgenden Abtheilungen, welche die allgemeinen Methoden zur Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung der Fette, sowie den Nachweis und die quantitative Bestimmung solcher fremden Beimengungen, die in der Fettsubstanz gelöst oder mit ihr zusammengeschmolzen sind, in der eingehendsten, sachgemässesten und, wenn nöthig, durch gut ausgeführte Zeichnungen illustrirten Weise behandeln. Im 9. Capitel wird speciell die Untersuchung von Produkten der Fettindustrie gelehrt, wie z. B. des technischen Stearins, des Oleomargarins, der Seifen u. s. w., während die Untersuchung der flüssigen Fette, der festen Fette und der Wachsarten den Inhalt der beiden folgenden Kapitel bildet. Im letzten und umfangreichsten Abschnitte des Werkes lässt der Verfasser dann eine genaue Beschreibung und scharfe Charakterisirung all der einzelnen Fette und Wachsarten in ihrem reinen Zustande folgen.

Das Werk wird zweifelsohne bald einen grossen Freundeskreis gewinnen.

Gesoke. Dr. *Carl Jehn.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

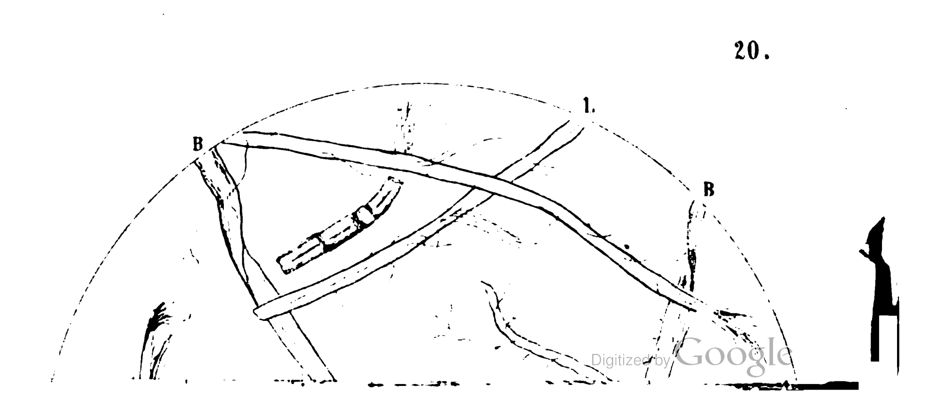


3 b.
iscus mutabilis.
305/1
sparto
a tenacifsima.
305/1
(Dromedar gleiche Form
Kameel (2 höckerig
grobe H
feine

15.

Lama (gezähmt)

305/1



ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 15. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilung aus dem Pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.[1]

Ueber die chemischen Bestandtheile des Polyporus officinal. (Agaricus alb. der Officinen).[2]

Von Dr. J. Schmieder in Hannover.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Poleck begann ich vor längerer Zeit eine erneute Untersuchung des Agaricus, da die zahlreichen vorhandenen Arbeiten bis jetzt wenig Aufschluss über die Gesammt-Bestandtheile dieses Pilzes gegeben hatten. Die erste Arbeit greift in den Anfang dieses Jahrhunderts zurück und von da ab wiederholen sich dieselben in regelmässigen Intervallen bis in die Neuzeit. Von allen diesen Untersuchungen, wohl zwölf an der Zahl, sind nur die den letzten Decennien angehörenden, namentlich die Fleury's, Masing's und die von Jahns über die Agaricussäure von hervorragenderem Interesse.

Die erste und wohl wichtigste Aufgabe bestand zunächst darin, die Bestandtheile des Agaricus kennen zu lernen, um die anzuwendenden Lösungsmittel in richtiger Reihenfolge gebrauchen zu können, was mir erst nach wochenlangem Studium und vielen vergeblichen Versuchen gelang. Demnach sind die nachstehend genannten Lösungsmittel in folgender Reihenfolge anzuwenden.

1) Petroläther, nicht über 45° siedend,
2) Alkohol von 96 Procent,
3) Wasser,
4) Kalilauge,
5) Salzsäure.

1) Vorliegende Arbeit wurde zum weitaus grössten Theil während meiner Assistenz im pharmac. Institut zu Breslau vollendet.

2) Cfr. des Verfassers Dissertation. Erlangen 1886.

Bevor ich jedoch zu den einzelnen Auszügen übergehe, möchte ich einige Resultate vorausschicken, die nicht im Verlaufe obigen analytischen Ganges erzielt wurden.

Aschenanalyse und Gesammtstickstoffbestimmung.[1]

Zur Berechnung der Aschenanalyse war es das nächste Erforderniss, den Feuchtigkeitsgehalt des Lärchenschwammes kennen zu lernen. Derselbe wurde auf bekannte Weise mit der zerkleinerten Substanz ausgeführt und zu 5,76 Procent gefunden.

Das Einäschern des Pilzes, welches zunächst in einer eisernen Schale vorgenommen wurde, nahm in Folge des grossen Harzgehaltes viel Zeit in Anspruch. Mit Zunahme der Hitze trat nämlich das Harz aus den Zellen aus und überzog die Masse derartig, dass alles zu einem dicken Brei zusammenfloss, welcher sodann bei Steigerung der Temperatur Feuer fing und unter Hinterlassung einer glänzenden, voluminösen Kohle mit stark russender Flamme verbrannte. Diese so erhaltene Kohle wurde dann in einer Platinschale völlig weiss gebrannt. Der Rückstand incl. der Verunreinigungen, Sand und Kohle, betrug 1,548 Procent, während der wirkliche Aschengehalt später zu 1,081 Procent gefunden wurde. Mit Uebergehung der qualitativen Analyse führe ich im Folgenden nur die quantitative Zusammensetzung der Asche an:

Quantitative Analyse.

Bestandtheile der Asche	Procentgehalt der reinen Asche	Auf Verbindungen berechnet	Procentgehalt der reinen Asche
CO^3	24,85	$NaCl$	7,14
Cl	4,33	K^2SO^4	4,59
SO^4	2,53	SiO^2	2,33
SiO^2	2,33	K^2CO^3	30,65
Ka	24,80	Fe^2O^3	4,81
Na	2,81	$Ca^3(PO^4)^2$	6,12
PO^4	21,56	K^3PO^4	9,83
Fe	1,67	$Mg^3(PO^4)^2$	18,49
Ca	2,37	$MgCO^3$	16,14
Mg	9,69		

1) Wegen der Einzelheiten verweise ich auf das Original.

Der Schluss, der aus obigen Resultaten zu ziehen ist, ist der, dass den Pilzen im Allgemeinen ein auffallend hoher Gehalt an Phosphaten, besonders an Calcium- und Magnesiumphosphat eigen ist.

Die Gesammtstickstoffbestimmung

wurde nach der Methode von Will und Varrentrap ausgeführt. Das gebildete Ammoniak wurde in Normal-Salzsäure aufgefangen und mit Normal-Kalilauge der Ueberschuss zurückgemessen.

Gefunden	
1.	2.
0,910 Procent N	0,917 Procent N.

Die erhaltenen Resultate stimmten mit dem von Fleury zu 0,49 Procent angegebenen N-Gehalte schlecht überein, weshalb die Bestimmung öfter wiederholt wurde, aber immer wieder zu demselben Endresultate führte.

Destillation des Agaricus mit Kalkmilch.

Die Vornahme dieser Destillation wurde angeregt durch die bei mir Misstrauen erregende Bemerkung Bouillon-Lagrange's, dass sich beim Erhitzen des Lärchenschwammes mit Kalkmilch Ammoniak entwickele. Mir ist es allerdings nicht möglich zu sagen, aus welcher Verbindung das fragliche Amin abgespalten wird, dass es indess als solches im Pilze frei oder gebunden vorkommt, glaube ich nicht. Gewiss sind aber die Resultate interessant genug, um erwähnt zu werden. Wie schon aus der Stickstoffbestimmung hervorgeht, kann der Gehalt an diesem Amin nur ein minimaler sein, weshalb auch das mir zur Verfügung stehende Produkt nur wenigen Untersuchungen dienen konnte.

Die ganze Operation war in Folge auftretenden starken Schäumens mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, so dass ich mehrmals gezwungen war, um ein Uebersteigen zu vermeiden, den Apparat auseinander zu nehmen. Hierbei fiel mir stets ein eigenthümlicher, dem Kolben entströmender Geruch auf, der unmöglich dem Ammoniak selbst, wohl aber einem substituirten Ammoniak angehören konnte. Nur durch Eintauchen des Destillationsrohres in die vorgelegte Salzsäure gelang es, dieses gasförmigen Körpers Herr zu werden. Die vorgelegte Salzsäure wurde alsdann im Wasserbade eingedampft und so als Rückstand ein in Wasser leicht lösliches Salz erhalten, welches sich schon von Chlorammonium leicht dadurch unterschied, dass es in absolutem Alkohol löslich war. Es krystal-

lisirte aus Alkohol in an der Luft wenig beständigen Nadeln. Erhalten wurde das Platin-, Goldsalz und das Picrat in schönen Krystallen, aber nur in kleiner Menge. Das Platinsalz wurde zur Bestimmung benutzt und lieferte folgendes Resultat:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$[NH^2(CH^3)HCl]^2PtCl^4$
41,73 Proc. Pt	41,53 Proc. Pt.	41,56 Proc. Pt.

Es ist also der gebildete Körper Methylamin, was um so weniger überrascht, da ja schon häufiger substituirte Amine, wie Dimethyl- und Trimethylamin als Bestandtheile von Pilzen erkannt worden sind.

Petroläther-Auszug.

Bei der im Mohr'schen Extractionsapparate vorgenommenen Extraction erhielt ich nach Verjagung des Petroläthers im Wasserbade eine zwischen 4—6 Procent betragende Ausbeute an Fett. Dasselbe war anfangs ölartig flüssig von röthlichgelber Farbe und erstarrte innerhalb weniger Tage durch Ausscheidung einer weissen, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirten Substanz. Von diesen Krystallen konnte der flüssig gebliebene Antheil durch Pressen zwischen Filtrirpapier getrennt werden. Die Petroläther-Lösung des Fettes zeigte Fluorescenzerscheinungen und zwar erschien sie bei durchfallendem Lichte röthlichgelb, im reflectirten smaragdgrün. Anfangs glaubte ich, dass diese Fluorescenz durch die Gegenwart von Chlorophyll bedingt wäre, was sich aber nicht bestätigte. Diese Erscheinung kommt dem flüssigen, nicht dem krystallisirbaren Antheil des Fettes zu, wie sich nach Entfernung des letzteren herausstellte.

Das so erhaltene Oel zeigte alle Eigenschaften eines fetten Oeles. Die Reaction desselben war sauer, obwohl es weder durch Wasser noch durch verdünnten Alkohol gelang, eine freie Fettsäure zu isoliren. Das spec. Gewicht betrug bei 15° 0,919, welches innerhalb der Grenzen, die für alle fetten Oele bekannt sind, liegt. Es erwies sich als optisch inactiv. Es ist löslich im 96 procentigen Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Amylalkohol, Chloroform, schwer oder kaum in Methylalkohol und Aceton. Eisessig löst es mit prachtvoller, smaragdgrüner Fluorescenzerscheinung im auffallenden Lichte.

Ausser diesem eben erwähnten Fette wurde noch durch Petroläther eine geringe Menge eines grünlich-gelben Weichharzes extrahirt, welches sich aus der concentrirten Lösung während der Operation des Extrahirens ausschied. Hiervon konnte die Fettlösung mit

Leichtigkeit getrennt werden. Da es von Alkohol gelöst wurde, so war die Reinigung eine leichte und das Produkt bestand in einer grünlichgelben, weichen Harzmasse. Es sind also durch nicht über 45° siedenden Petroläther ausgezogen worden:

a. ein flüssiges Fett,
b. ein krystallisirter Körper, der ursprünglich im Fett gelöst war,
c. ein grünlichgelbes Weichharz.

Der flüssige Antheil des Fettes wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, da es mit wässeriger Lauge nicht gelang. Es resultirte eine klare braune, stark schäumende Lösung. Im Laufe der Verseifung wurde ein mit den Alkoholdämpfen sich verflüchtigender, angenehm riechender Körper beobachtet, welcher erst im Verlaufe der Operation frei geworden sein musste, da dem Fette selbst dieser Geruch nicht zukam.

Da ich in dem vorliegenden Fette ein Glycerid vermuthete, wurde zunächst die erhaltene Kaliseife durch Aussalzen in Natronseife übergeführt und die Unterlauge auf Glycerin hin, aber vergebens, untersucht. Nun veranlasste mich dies vorhin erwähnte Auftreten eines eigenthümlich riechenden Körpers beim Verseifen, den Alkohol, mit dem doch die fetten Säuren zu Estern unbedingt verbunden waren, im Destillate zu suchen. Es wurde deshalb die Operation des Verseifens in einem Kolben mit vorgelegtem Kühler vorgenommen, wobei es wohl gelang, jene riechende Substanz, aber in ganz geringer Menge, zu gewinnen. Nachdem dies negativ ausgefallen war, musste der Alkohol ein in Wasser oder Salzlösungen unlöslicher sein und also in der Seife selbst zu suchen sein. Demzufolge wurde die wässerige Seifenlösung mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen waren röthlich gefärbt und wurden zunächst durch Abdestilliren vom Aether befreit. Gegen Ende der Destillation trat im Kolben Krystallbildung ein, geringe Quantitäten Aether genügten aber schon, dieselben wieder zu lösen. Es wurden so schliesslich nach öfterem Umkrystallisiren rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 159° erhalten (A).

Aus dem von A vollständig befreiten Filtrat schied sich alsdann auf Zusatz von Alkohol ebenfalls ein krystallisirender Körper ab, der das ganze zu einem Brei von Krystallen erstarren machte. Durch Umkrystallisation aus Alkohol gelang es, die Substanz zu reinigen. Es wurden so weisse seidenglänzende Blättchen erhalten, die sich

fettig anfühlten und sich durch ihren Schmelzpunkt (50 ° C.) schon von A unterschieden (B).

Aus dem Filtrat von B wurden dann noch bei weiterer Concentration zwei feste Kohlenwasserstoffe — C vom Schmelzpunkt 130 und D vom Schmelzpunkt 45 ° erhalten.

Der nach der Abscheidung aller vorgenannter Substanzen verbleibende Rückstand war röthlich und dickflüssig. Er zeigte den bei der Verseifung wahrgenommenen aromatischen Geruch. Dieser Rückstand wurde deshalb mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen, worauf es sodann durch Ausschütteln des Destillates mit Aether gelang, ein kleines Quantum einer flüssigen angenehm riechenden Substanz zu gewinnen (E). Diese dürfte wohl mit Bestimmtheit einen Alkohol repräsentiren.

Der Rückstand im Kolben, der ein emulsionsartiges Aussehen besass, wurde sodann von aufschwimmendem Harze durch Coliren befreit und die resultirende Colatur mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess nach dem Verdunsten eine dickliche röthliche Masse, welche nicht zur Krystallisation zu bringen war (F).

Was nun die von der ätherischen Ausschüttelung verbleibende Seifenlösung anbetrifft, so wurde die Seife zunächst in eine alkoholische Lösung übergeführt. Beim Stehen bildete sich ein Sediment von gelblichweisser Farbe, was auf die Gegenwart verschiedener Fettsäuren deutete. Die durch Schwefelsäure abgeschiedenen fetten Säuren waren gelblich und flüssig. Flüchtige Fettsäuren konnten nicht nachgewiesen werden.

Gelbe harzartige Substanz aus dem Petroläther-Auszuge.

Diese, wie gesagt, während der Extraction aus der Petroläther-Fettlösung sich ausscheidende, anfangs weiche und klebrige Harzmasse besass den Charakter einer Harzsäure und löste sich in Alkohol und Aether zu Lackmus röthenden Flüssigkeiten. Beim Erhitzen auf Platinblech verhielt sie sich wie eine fette Säure. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz lag bei 75 °. Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

Gefunden	Berechnet für $C^{15}H^{20}O^{4}$
C 68,18 Procent	C 68,25 Procent
H 7,80 -	H 7,60 -

Agaricol $C^{10}H^{16}O$.

Mit diesem Namen möchte ich jene Substanz benannt wissen, welche sich beim Stehen des Fettes in Nadeln ausscheidet und das Erstarren desselben verursacht. Der Schmelzpunkt des reinen krystallisirten Körpers lag bei 223° (uncorr.), beim Erkalten erstarrte die geschmolzene Substanz zu einer aus concentrisch gruppirten weissen Nadeln bestehenden Masse. Das Agaricol lieferte bei der Verbrennung folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C^{10}H^{16}O$
C	79,00 Procent	79,43 Procent	78,94 Procent
H	10,62 -	10,70 -	10,52 -

Da das Agaricol anscheinend im CO^2-Strome ohne Zersetzung sublimirte, wurde eine Dampfdichtebestimmung versucht, welche jedoch wegen stattfindender Zersetzung aufgegeben werden musste.

Ausserdem studirte ich die Einwirkung von Phosphorpentasulfid. Dasselbe wurde fein zerrieben mit Agaricol im Rohre erhitzt und die erhaltene Schmelze mit Aether extrahirt. Der Aether hinterliess nach dem Verdunsten eine dicke Flüssigkeit, welche den Geruch eines Mercaptans besass. Beim Erwärmen im Wasserbade, um den überschüssigen Aether zu verjagen, trat Zersetzung unter Schwefel-Abscheidung ein. Quecksilberoxyd wurde unter Bildung von Schwefelquecksilber geschwärzt. Anfangs glaubte ich, dass die Kohlensäure oder der Sauerstoff der Atmosphäre zersetzend einwirke, bis es mir gelang, die Ursache in der Gegenwart von Wasser zu finden. Mit Wasser nämlich in Berührung gebracht, schwamm die Schwefelverbindung zunächst als ölige Flüssigkeit auf demselben, um schliesslich unter Entwickelung von H^2S und Abscheidung von Schwefel zersetzt zu werden. Gleichzeitig hatte die Flüssigkeit eine saure Reaction angenommen, welche auch nach der Verjagung des Schwefelwasserstoffs bestehen blieb. In der Hoffnung, mit vollständig Wasser- und Alkohol-freiem Aether zu besseren Resultaten zu gelangen, wiederholte ich die Operation nochmals unter Anwendung eines mit metallischem Natrium entwässerten Aethers, ohne aber zu andern Resultaten zu gelangen.

Jetzt dachte ich wenigstens aus den erhaltenen Zersetzungsprodukten einen Rückschluss auf die entstandene Schwefelverbindung machen zu können. Ich zersetzte deshalb die Verbindung vollständig

unter Zusatz von Wasser, um ein gleichförmiges Produkt zu erhalten, filtrirte sodann von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und dampfte das Filtrat vorsichtig ein. Das Produkt war ein dickflüssiger, dem ursprünglichen ähnlicher Körper, auch was den widerlichen Geruch anbetrifft. Mit dem vorhandenen Material wurde eine Schwefelbestimmung ausgeführt, indem ich die Substanz mit Bromwasser oxydirte. Die gebildete Schwefelsäure wurde sodann mit Chlorbaryum ausgefällt.

Gefunden	Berechnet für $\begin{matrix} C^{10}H^{15} \\ C^{10}H^{15} \end{matrix} > S$
10,98 Procent S	10,60 Procent.

Es dürfte demnach gewiss sein, dass erst $C^{10}H^{15}SH$ entstanden und dieses erst unter Beihülfe von Wasser und Sauerstoff der Luft zu obengenanntem Sulfid unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff umgewandelt worden war. Ob nebenher auch die Bildung einer Sulfonsäure stattgefunden hatte, worauf ich aus der sauren Reaction schliesse, halte ich für wahrscheinlich, ohne directe Beweise dafür beibringen zu können.

In der Absicht, die dem Agaricol, welches nur alkoholischen Charakter zu besitzen scheint, zugehörende Säure zu erhalten, wurde dasselbe mit verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler erhitzt, bis vollständige Oxydation eingetreten war. Nach dem Verjagen der Salpetersäure erhielt ich Krystalle, welche sich als Oxalsäure erwiesen.

A.

Jene vorher mit A bezeichnete Substanz, welche dem Gange der Untersuchung zufolge sich leicht in Aether löst, krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen, welche weder Geruch noch Geschmack besitzen. Sie ist ferner löslich in Chloroform und in heissem Alkohol, aus welchem sie beim Erkalten grösstentheils wieder auskrystallisirt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 159°. Bei der weitern Untersuchung stellte sich heraus, dass dieser Körper mit Cholesterin identisch ist.

	Gefunden	Berechnet für $C^{26}H^{44}O.H^{2}O$
C	80,18 Procent	80,00 Procent
H	11,36 -	11,79 -

Er giebt die für die Cholesterine charakteristische Reaction mit concentrirter Schwefelsäure. Hinsichtlich seines Schmelzpunktes

stimmt es nur mit dem Caulocholesterin überein, ob auch hinsichtlich seines Drehungsvermögens konnte ich wegen zu geringen Materials nicht entscheiden.

B.

Der zweite der wässerigen Seifenlösung mit Aether entzogene Körper, der, wie schon erwähnt, in glänzend weissen Blättchen aus heissem Alkohol krystallisirt und weder Geruch noch Geschmack besitzt, schmolz bei 50°. Seiner Gewinnung nach musste er ebenfalls ein Alkohol sein. Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $C^{16}H^{33}OH$
C	79,19 Procent	79,33 Procent
H	14,24 -	14,05 -

Aus der Formel und dem Schmelzpunkt geht hervor, dass wir es hier mit Cetylalkohol zu thun haben. Weitere Bestätigung erhielt ich durch die Oxydation mit Natronkalk, wobei die dem Alkohol zugehörende Palmitinsäure gebildet wurde. Jedenfalls verdient dies Vorkommen des Cetylalkohols in Pilzen alle Beachtung.

C. D. E.

Die im Laufe der Untersuchung bei der Verseifung erhaltene Substanz C war geschmack- und geruchlos und unterschied sich von den vorher genannten schon durch ihren Schmelzpunkt. Derselbe lag bei 125—126°. Die Analyse gab ausserordentlich gute Resultate.

Es gaben nämlich 0,063 Gramm Substanz:

$$0{,}076\ H^2O = 0{,}00844\ H$$
$$0{,}200\ CO^2 = \underline{0{,}05454}\ C$$
$$0{,}06298.$$

Es war also durch die Analyse constatirt, dass die Substanz nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestand, mithin also einen Kohlenwasserstoff repräsentirte.

	Gefunden	Berechnet für $C^{29}H^{54}$
C	86,97 Procent	86,57 Procent
H	13,40 -	13,43 -

Da sich der Kohlenwasserstoff nicht unzersetzt in Dampfform überführen liess, musste von einer Dampfdichtebestimmung Abstand genommen werden.

Der andere mit D bezeichnete wachsartige Körper, der obigen Kohlenwasserstoff begleitete und sich aus dessen Lösung in Spiritus beim Erkalten in öligen Tropfen ausschied und erstarrte. Durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol erhielt ich schliesslich eine verfilzte, lockere Masse, welche aus langen feinen Nadeln bestand, deren Schmelzpunkt bei 45° lag. Die Analyse ergab Folgendes:

	Gefunden	Berechnet für $C^{22}H^{46}$
C	85,00 Procent	85,16 Procent
H	15,00 -	14,84 -

Es ist also auch dieser zweite Körper ein Kohlenwasserstoff, wie die Analyse ergiebt. Leider musste ich auch hier wegen nicht genügenden Materials auf weitere Untersuchungen verzichten.

Nach dem Abscheiden aller vorgenannten krystallisirbaren Substanzen aus der Aether-Ausschüttelung der Seife blieb ein rother Rückstand, aus welchem mittelst Destillation ein stark riechender Körper E gewonnen werden konnte. Dieser war theils im Destillat gelöst, theils schwamm er in öligen Tröpfchen auf dem Destillat und konnte diesem durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Es wurde so eine kleine Quantität eines gelblichen flüssigen Körpers von angenehmen Geruch erhalten. Diese Substanz musste ihrer Entstehung nach einen Alkohol repräsentiren, da, wie ich bereits vorher sagte, dieser Geruch nicht dem Fett eigenthümlich war, sondern erst beim Verseifungsprocess auftrat.

	Gefunden	Berechnet für $C^{9}H^{18}O$
C	76,55 Procent	76,05 Procent
H	12,19 -	12,60 -

F.

Der nach dem Abdestilliren der vorgenannten Verbindung $C^{9}H^{18}O$ im Kolben verbleibende Rückstand gab nach der Aether-Ausschüttelung ein anfangs flüssiges, allmählich dick werdendes Produkt von röthlicher Farbe. Entfärbungsversuche fielen negativ aus. Die Substanz war amorph und geruchlos.

	Gefunden	Berechnet für $C^{11}H^{18}O$
C	79,35 Procent	79,39 Procent
H	10,82 -	10,90 -

Oxydations-Versuche mit Kaliumhydroxyd und Salpetersäure lieferten nur negative Resultate, wahrscheinlich weil die Oxydation zu energisch verlaufen und alles zu Kohlensäure und Wasser oxydirt war.

Fettsäuren.

Das nach der Ausschüttelung mit Aether allein in Lösung bleibende fettsaure Alkali wurde behufs Gewinnung der freien Fettsäuren mit Schwefelsäure versetzt und die jetzt frei gewordenen Fettsäuren mit Aether ausgeschüttelt. Das Product war eine röthlich-gelbe flüssige Fettsäure, welche folgende Zusammensetzung hatte:

	Gefunden	
	1.	2.
C	75,05 Procent	75,04 Procent
H	11,70 -	11,40 -

Als ich alsdann später die Beobachtung machte, dass die spirituös-wässerige Lösung der Natronseife beim Stehen einen Theil ausschied, zog ich daraus den Schluss, dass ich es mit Salzen verschieden hochatomiger fetter Säuren zu thun htäte. Wahrscheinlich war das Natronsalz der Säure mit weniger Kohlenstoffatomen in Lösung geblieben, während sich das Salz der Säure mit höherem Atomgewicht ausgeschieden hatte. Demzufolge wurde das ausgeschiedene Salz von dem in Lösung gebliebenen getrennt und aus beiden die freien Fettsäuren dargestellt. Beide waren flüssig, die des gelöst gebliebenen Natronsalzes röthlich, die des ausgeschiedenen gelblich gefärbt. Erstere gab folgendes Resultat:

	Gefunden
C	75,45 Procent
H	10,70 -

letztere, die Säure des abgeschiedenen Natronsalzes,

C	73,90 Procent
H	10,96 -

Ueberzeugt aber, dass die Trennung der Säuren auf diese Weise wohl nicht genügend sein dürfte, unterwarf ich einen neuen Theil der Natronseife der fractionirten Fällung mit alkoholischer Magnesiumacetatlösung. Aus den einzelnen Fractionen wurde dann die Säure in Freiheit gesetzt und wie vorher mit Aether ausgeschüttelt. Während die ersten Fällungen amorph waren, die folgenden ein Gemisch von amorphem mit krystallisirtem Salz, bestand die letzte

Fällung nur aus krystallisirtem Salz. Dasselbe schied sich langsam in wunderschönen, glänzend weissen Blättchen ab und die daraus erhaltene Oelsäure war fast farblos und fing erst bei ganz niedriger Temperatur an zu erstarren.

1. Fällung. Säure röthlichgelb.

C 75,10 Procent
H 10,41 -

2. Fällung.

C 74,82 Procent
H 10,82 -

3. Fällung. Säure gelb.

C 74,66 Procent
H 10,41 -

4. Fällung.

C 73,71 Procent
H 11,00 -

5. Fällung. (Mgsalz schön krystallisirt.)

C 72,11 Procent
H 11,39 -

Letztere Säure, welche mit aller Gewissheit vollständig rein war, entspricht ihrer Zusammensetzung einer Säure der Formel $C^n H^{2n-2} O^3$, nämlich der Ricinölsäure, dieselbe verlangt für die Formel

$C^{18} H^{34} O^3$

C 72,48 Procent
H 11,40 -

Die erste Fällung enthält eine Säure der Formel $C^n H^{2n-4} O^2$, nämlich $C^{14} H^{24} O^2$. Dieselbe verlangt

C 75,00 Procent
H 10,71 -

Die anderen Fällungen dürften demnach wohl als Gemische der Salze dieser beiden Säuren anzusehen sein.

Von der Säure $C^{18} H^{34} O^3$ wurde das krystallisirte Magnesiumsalz zur Mg-Bestimmung verwandt.

Gefunden	Berechnet für $\left.\begin{matrix} C^{18} H^{33} O^3 \\ C^{18} H^{33} O^3 \end{matrix}\right> Mg$
1) 4,045 Proc. Mg	3,88 Procent
2) 3,66 - -	

Beim Erwärmen schmolz das Salz zu einer durchscheinenden, gummiartigen Masse zusammen.

Das Silbersalz der Säure $C^{18}H^{34}O^{3}$ wurde als amorpher weisser Niederschlag erhalten und lieferte bei der Ag-Bestimmung folgende Resultate:

Gefunden	Berechnet für $C^{18}H^{33}O^{3}Ag$
26,89 Procent Ag	26,66 Procent

Wegen Material-Mangels war es mir nicht möglich, festzustellen, ob die gefundene Säure $C^{18}H^{34}O^{3}$ nur isomer oder wirklich identisch mit der Ricinölsäure ist.

Wässeriger Auszug.

Da ich bei den Vorversuchen stets Andeutungen auf die Gegenwart von Zucker und Gerbsäure erhalten hatte, diese aber auf keine Weise aus der alkoholischen Lösung zu isoliren waren, so liess ich der Petroläther-Extraction eine gleiche mit Wasser folgen. Wärme musste ausgeschlossen werden, da bei Anwendung von heissem Wasser die Harze aufquollen und eine Trennung der wässerigen Flüssigkeit unmöglich machten. Die erhaltenen bräunlichrothen Flüssigkeiten wurden eingedampft und alsdann filtrirt. Bei stärkerer Concentration trat eine Ausscheidung eines feinen Krystallmehls ein, welches von der Flüssigkeit mit Leichtigkeit getrennt und untersucht werden konnte. Es bestand aus phosphorsaurem Magnesium, phosphorsaurem Eisen, oxalsaurem Calcium und geringen Mengen Chlor- und schwefelsaurem Kalium.

Die stark eingeengten, Fleischextract ähnlich riechenden Auszüge wurden mit Aether-Alkohol mehrmals präcipitirt. Es fand nach einiger Zeit Scheidung in eine sich absetzende braune, schmierige Masse (I) und eine darüber stehende klare Flüssigkeit statt (II). Anfangs glaubte ich, es seien Pectinstoffe oder Albuminate niedergeschlagen, bis ich durch die Kupfer reducirenden Eigenschaften des Niederschlages darauf aufmerksam wurde, dass dieser schleimige Niederschlag bereits das Kohlehydrat sei. Erwähnen möchte ich noch, dass die Auszüge sauer reagirten, theils bedingt durch geringe Mengen von Harzsäuren, theils auch hervorgerufen durch die vorhandenen Phosphate.

Die schleimigen (I) Niederschläge wurden alsdann wiederum in Wasser gelöst und mit Bleiessig präcipitirt. Der bedeutende (a) Niederschlag wurde abfiltrirt und das Filtrat (b) durch Schwefelwasserstoff entbleit. Es wurde so eine gelblichrothe Flüssigkeit erhalten, welche nach geschehener Concentration wieder mit Aether-

Alkohol präcipitirt wurde. Der schmierige röthliche Niederschlag wurde mit Thierkohle behandelt, ohne dass völlige Entfärbung gelang. Nach dem Eindampfen resultirte schliesslich eine gummiartige Masse, welche erkaltet eine brüchige röthliche Masse vorstellte (A).

Andererseits wurde der durch Bleiessig erzeugte Niederschlag (a) in Wasser suspendirt und ebenfalls entbleit. Das Filtrat, welches jetzt die freien, vorher an Blei gebundenen Säuren enthalten musste, reagirte stark sauer. Es wurde stark eingeengt und über Nacht stehen gelassen. Am andern Morgen hatte sich ein Niederschlag abgesetzt, der unter dem Mikroskop Krystalle von 2 verschiedenem Habitus erkennen liess, kleine weisse sternförmig gruppirte Nadeln und grössere gelbe quadratische Prismen. Durch Behandeln mit verdünntem Alkohol gelang es, die farblosen Nadeln zu lösen, worauf jetzt eine geringe Menge goldgelber Krystalle zurückblieb (B).

Die eben erzielte alkoholische Lösung, welche stark saure Reaction und Geschmack zeigte, wurde wieder eingedampft in der Hoffnung, die darin enthaltenen Säuren krystallisirt zu erhalten. Aber selbst nach wochenlangem Stehen im Schwefelsäure-Exsiccator war keine Krystallisation wahrzunehmen. Erst durch Ausziehen mit Aether und Behandlung mit Alkohol gelang es, eine kleine Menge jener Nadeln zu isoliren, welche im Reagensglas erhitzt, sublimirten (C).

Der von dem oben erwähnten ätherischen Auszuge verbleibende Rückstand zeigte, selbst nachdem er längere Zeit über Schwefelsäure gestanden hatte, keine Neigung zur Krystallisation. Da ich den Grund des Nichtkrystallisirens in etwaigen Verunreinigungen suchte, wurde nochmals mit neutralem essigsaurem Blei gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde wiederum durch Schwefelwasserstoff entbleit und das Filtrat behufs Krystallisation eingedampft. Aber auch diesmal krystallisirte die stark saure Flüssigkeit nicht, sondern blieb ein Syrup (D).

Die anfangs bei der Fällung der wässerigen Auszüge mit Aether-Alkohol erhaltene ätherisch-alkoholische Flüssigkeit (II) wurde eingedampft und wieder mit wenig Wasser aufgenommen. Es wurde auf diese Weise eine dunkle Flüssigkeit erhalten, welche mit Eisenoxyduloxydlösung einen dunklen Niederschlag gab, womit die Gegenwart von Gerbsäure bewiesen war (E).

Auch diese Lösung war trotz langen Stehens nicht zum Krystallisiren zu bringen. Versuchsweise wurde mit Aether ausge-

schüttelt. Dieser hinterliess nach dem Verdunsten eine stark bittere Flüssigkeit, welche keine Neigung zur Krystallisation zeigte (F).

A.

Die oben mit A bezeichnete, Fehling'sche Lösung reducirende, zuckerartige Substanz war trotz vieler Versuche, durch öfteres Ausfällen mit Aether-Alkohol, mit Bleiessig, Behandeln mit Thierkohle, nicht farblos zu erhalten. Ich erhielt stets nur eine bräunlich-rothe amorphe Masse, welche beim Erwärmen weich und beim Erkalten wieder brüchig wurde. Sie besass einen eigenthümlichen caramelartigen Geruch, war ohne hervorragend süssen Geschmack und zog mit grosser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft an.

Es ist hervorzuheben, dass wir es hier nicht mit der krystallisirten, sondern der amorphen krystallwasserfreien Glycose zu thun haben, die erst durch das wiederholte Eindampfen aus der ersteren entstanden sein dürfte, denn diese Umwandlung vollzieht sich schon bei 100°.

Ausser durch die erwähnten physikalischen Eigenschaften wird seine Identität mit Glycose durch folgende Reactionen bewiesen:

1) Reduction von Quecksilbercyanidlösungen zu metallischem Quecksilber, von ammoniakalischer Silberlösung zu metallischem Silber, von alkalischer Bismuthlösung zu metallischem Bismuth, von alkalischer Kupferoxydlösung zu Kupferoxydul, von Eisenoxyd zu Oxydul, von Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium.

2) Theilweise Fällbarkeit durch Bleiessig.

3) Reduction von Indigblau zu Indigweiss.

4) Bräunung beim Erwärmen mit Alkalien.

5) Nicht-Fällbarkeit von Eisen aus Oxydsalzlösungen bei seiner Gegenwart durch Ammoniak.

6) Beim Behandeln mit Schwefelsäure und Gallenlösung Eintritt der Pettenkofer'schen Reaction.

7) Sofortiger Eintritt der Gährung, als die Substanz mit Hefe über Quecksilber im Eudiometer zusammengebracht wurde.

8) Rotation rechts.

Quantitative Versuche mussten wegen nicht genügender Reinheit der Substanz unterlassen werden.

B. C. D.

Den im Gange der Analyse als B bezeichneten Körper von gelber Farbe hielt ich anfänglich, analog den Flechtensäuren, für

eine Säure. Jedoch stellte sich im Laufe der Untersuchung heraus, dass er eine anorganische Base enthielt und diese war Eisen. Ferner wurde Oxalsäure als saurer Bestandtheil nachgewiesen, so dass jener gelbe Körper demnach oxalsaures Eisen sein würde.

Die zweite mit Aether ausgeschüttelte und C signirte Substanz von saurem Charakter liess schon hinsichtlich ihrer Aetherlöslichkeit und Sublimation in farblosen Prismen auf die Identität mit Bernsteinsäure schliessen. Sie war ferner in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Sublimation vollzog sich bei 125 ° C. unter Entwickelung stechend riechender Dämpfe von Bernsteinsäureanhydrid. Der Schmelzpunkt wurde beim schnellen Erhitzen bei 180 ° gefunden. Auch bezüglich ihres Verhaltens zu Eisen- und Kalksalzen erwies sie sich als Bernsteinsäure. Jene angeführten physikalischen Eigenschaften, wie auch das chemische Verhalten dürften genügen, die Säure mit Bernsteinsäure zu identificiren.

Der dritte Körper, welcher absolut nicht krystallisiren wollte und ebenfalls eine Säure war, gab mit Silbernitrat einen gelben, in Salpetersäure und Ammoniak löslichen Niederschlag. Durch dieses Verhalten wurde ich auf Phosphorsäure gelenkt. Hiermit stimmte auch das Vorkommen in der Asche und die Erscheinung, dass die Säure nicht krystallisiren wollte, überein. Ferner wurde die Identität der Säure mit Phosphorsäure durch den Uebergang in Metaphosphorsäure und die Fällbarkeit mit molybdänsaurem Ammon bewiesen.

Ausserdem mussten aber auch noch kleine Quantitäten einer schwer krystallisirenden Säure ausser der Phosphorsäure vorhanden sein, — wahrscheinlich Aepfelsäure — worauf die theilweise Reduction des obigen Silbersalzes beim Erwärmen hinwies, jedoch war es mir wegen Mangels an Material unmöglich, den directen Nachweis zu führen.

E. F.

Ich führte vorher an, dass ich bei der Fällung des wässerigen Auszuges mit Aether-Alkohol einen Körper in die ätherisch-alkoholische Lösung erhielt, welchen ich als Gerbsäure erkannte.

In demselben Auszuge fand sich ausser einer kleinen Menge noch gelöster Glycose ein bitterer Körper, der der Flüssigkeit durch Schütteln mit Chloroform entzogen werden konnte. Derselbe war isolirt unlöslich in Wasser, aber löslich bei Gegenwart von Alkali.

Ich glaubte in dieser Substanz ein Glycosid vermuthen zu dürfen, bis ich durch negative Resultate vom Gegentheil überzeugt wurde. Ich bin jetzt der Ueberzeugung, dass diese bittere amorphe Substanz rothes Harz war, welches bei Gegenwart anderer Körper in kleinen Mengen auch in die wässerige Lösung übergeht, obgleich es sonst in reinem Wasser unlöslich ist. Später habe ich bei der Reinigung des rothen Harzes verschiedentlich Gelegenheit gehabt, das eben ausgesprochene bestätigt zu finden.

Salzsaurer Auszug.

Der Rückstand der salzsauren Auszüge war dunkel gefärbt und hygroskopisch, letzteres durch den Gehalt von Chlorcalcium und Chlormagnesium bedingt. Ausserdem wurden noch Eisen und Kalium als fixe Bestandtheile des salzsauren Auszuges nachgewiesen. Da ich diese Auszüge eigentlich in der Absicht unternommen hatte, vielleicht dem bitteren Princip des Lärchenschwammes auf die Spur zu kommen, so war ich lange bemüht gewesen, aus den Auszügen eine derartige organische Verbindung abzuscheiden. Indessen alle Mühe war vergebens.

Als ich aber mit Bleiessig behufs Untersuchung etwa vorhandener Säuren vorging, erhielt ich ein specifisch schweres, schwach gefärbtes Sediment in eigenthümlichen Krystallen von der Form der Harnsäure.

Dieses Bleisalz liess sich leicht durch heisses Wasser von noch anhaftendem Chlorblei befreien. Beim Erhitzen schwärzte sich die Verbindung und verbrannte schliesslich unter Zurücklassung von Bleioxyd. Das Salz war krystallwasserfrei und enthielt, wie die Untersuchung ergab, 81,09 Procent Pb.

Das Bleisalz wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und aus dem Filtrate erhielt ich jetzt eine Säure, welche die Form von Zwillingskrystallen zeigte (vide Figur im Original).

In Folge der geringen Ausbeute musste ich von weiteren Untersuchungen Abstand nehmen. Indessen war mir das Factum zu interessant, um es mit Stillschweigen zu übergehen.

Alkoholischer Auszug.

Alkohol entzieht älteren Angaben gemäss dem Lärchenschwamm vier verschiedene Harze. Es sind dies:

1) α oder rothes Harz aller Autoren,
2) β oder weisses Harz (Agaricussäure),
3) γ oder Harz A Jahns,
4) δ oder Harz B Jahns.

Wir werden aber gleich beim rothen Harze sehen, dass dieses kein einheitlicher, sondern ein Gemenge zweier verschiedener Körper ist.

Das α oder rothe Harz,

von allen Autoren so genannt, stellt geschmolzen eine rothbraune Masse, gerieben ein hellbraunes Pulver vor, welches beim Reiben electrisch wurde. Wirkliche Krystallisation wurde niemals beobachtet. Dieses sogenannte rothe Harz ist der Hauptbestandtheil der Droge, es beträgt 35 — 40 Procent.

Sowohl starker Alkohol wie Aether lösen das Harz mit Leichtigkeit zu sauer reagirenden rothbraunen Flüssigkeiten, ebenfalls wird es von Chloroform, Aceton, Eisessig, Benzol, Methylalkohol aufgelöst. Aus der alkoholischen Lösung wird das Harz auf Zusatz von Wasser wieder abgeschieden, auch aus der Benzol- und ätherischen Lösung auf Zusatz von Petroläther oder Petroleum-Benzin, aus letzterer im Besonderen in fest an den Gefässwänden haftenden Massen.

Ein Versuch, dies rothe Harz durch Präcipitation der alkoholischen Lösung mit Wasser von den färbenden Substanzen zu befreien, misslang, weil die Abscheidung des Harzes in so gelatinöser Form stattfand, dass es unmöglich war, das Harz durch Filtriren oder Coliren von der Flüssigkeit zu trennen. Es wurde deshalb Kalilauge hinzugefügt, worauf sofort Lösung erfolgte. Aus dieser Lösung des harzsauren Kaliums schied sich jetzt auf Zusatz von Salzsäure die Harzsäure in eigenthümlich kugeligen Agregaten wieder aus. Getrocknet besassen diese sphäroidischen Massen dasselbe hellbraune Aussehen wie das pulverisirte rothe Harz. Eine krystallinische Structur konnte selbst mittelst des Mikroskopes nicht erkannt werden. Um späterhin bei der grossen Harzmenge das langwierige Trocknen zu umgehen, wurde die rohe Harzmasse mit Ammoniak in wässerige Lösung gebracht und alsdann aus der heissen Lösung das Harz wiederum mit Salzsäure ausgefällt. Das pflasterartig zusammenklebende Harz konnte alsdann mit warmem Wasser ausgewaschen werden. Darauf in kaltes Wasser gebracht erhärtete es sofort und

konnte jetzt mit Leichtigkeit zerrieben und getrocknet werden. Entfärbungsversuche waren resultatlos.

Der Schmelzpunkt dieses so erhaltenen Harzpulvers lag bei ca. 68 ° C. Dem Schmelzen selbst geht von ca. 60 ° an ein Zusammensintern voraus, so dass es schwer ist, den Schmelzpunkt genau zu bestimmen. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Entwickelung flüchtiger, flüssiger und gasförmiger Produkte, welche mit hellleuchtender, stark russender Flamme verbrennen. Die Elementaruntersuchung dieses stickstofffreien Harzes ergab folgende Resultate:

	Masing	Fleury		Eigene Resultate						
C	69,16 %	61,91	70,96	66,69	59,67	66,20	67,99	59,38	67,18	55,57
H	9,44 %	8,11	9,58	8,40	8,96	9,07	8,93	8,51	8,79	8,59

Trotz der grossen Zahl ausgeführter Analysen, von denen obige nur einen Bruchtheil ausmachen, war es mir nicht möglich, übereinstimmende Resultate zu erhalten. Dies brachte mich zu der Ueberzeugung, dass ich es mit keinem einheitlichen Körper zu thun habe. Hierin wurde ich durch die Beobachtung bestärkt, dass sich aus der concentrirten Lösung des rothen Harzes in Eisessig bei längerem Stehen mikroskopisch kleine Nadeln einer weissen Substanz ausschieden. Lange suchte ich nach einem Verfahren, um die das α-Harz zusammensetzenden Bestandtheile von einander zu trennen, welches mir schliesslich auf folgende Weise gelang.

Ich machte nämlich die Beobachtung, dass, wenn ich die warme ätherische Harzlösung mit Benzin versetzte, nicht die ganze in Arbeit genommene Harzmenge wieder abgeschieden wurde, sondern dass das abgeschiedene Quantum um ein Beträchtliches geringer geworden war. Wurde alsdann die über der fest an den Gefässwänden haftenden braunen Harzmasse stehende Benzinlösung abgegossen, so erstarrte die abgegossene gelbliche Flüssigkeit beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse, welche eingedampft ein bernsteingelbes Harz zurückliess. Es war auf diese Weise also auch noch das bis dahin für eine einheitliche Substanz gehaltene rothe Harz in zwei differente Bestandtheile zerlegt worden, in ein dunkleres rothbraunes, in Aether-Benzin unlösliches, und in ein helleres bernsteingelbes, in Aether-Benzin lösliches.

Der Schmelzpunkt des dunklen Harzes lag bei 87—88 ° und der des helleren bei 65 ° C. Auch dieser Umstand liess auf eine Verschiedenheit beider Substanzen schliessen, was schliesslich vollkommen durch die Elementaranalyse bestätigt wurde.

a. Helleres Harz. Schmelzpunkt 65 ° C.

Gefunden	Berechnet für $C^{17}H^{28}O^{3}$
72,83 Procent C	72,85 Procent
9,88 - H	10,00 -

b. Dunkleres Harz. Schmelzpunkt 87—88 ° C.

Gefunden	Berechnet für $C^{16}H^{24}O^{4}$
67,30 Procent	67,16 Procent
8,60 -	8,95 -

Die β oder weisses Harz (Agaricussäure)

genannte Substanz wurde behufs Reinigung mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Anscheinend konnten die letzten Antheile anhaftenden rothen Harzes mit Chloroform entfernt werden. Hierdurch wurde wohl ein dem Aussehen nach völlig weisses Präparat erhalten, indessen lehrte bald die Lösung in Alkohol, dass diese Reinigung nur eine oberflächliche war. Darauf wurde die unreine Säure noch jenem von Jahns vorgeschlagenen Reinigungsprocess mit 30 procent. Weingeist unterworfen, um es von dem noch beigemengten γ-Harz zu befreien. Aber trotz aller dieser langwierigen Methoden konnte ich keine richtigen analytischen Resultate erhalten. Am besten gelang die Darstellung reiner Säure auf folgende Weise.

Eine heisse Lösung der unreinen Säure in absolutem Alkohol wurde mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol eingetragen, woraus sich agaricussaures Kalium als terpenthinartige Masse abschied. Dieses wurde von der heissen Flüssigkeit getrennt, darauf in Wasser gelöst und durch Zusatz von Chlorbaryum in das Barytsalz verwandelt. Die erhaltene Baryumverbindung wurde alsdann mit 30 procent. Weingeist und Schwefelsäure erhitzt, wodurch unlöslicher schwefelsaurer Baryt und freie Agaricussäure gebildet wurde, welche letztere sich in dem 30 procent. Weingeist in der Wärme löste und beim Erkalten wieder herauskrystallisirte.

Die Reinigung besteht darin, dass die Agaricussäure mit Kalium ein in absolutem Alkohol unlösliches Salz bildet, während die Kaliumsalze der das rothe Harz constituirenden Harzsäuren löslich sind und das γ-Harz mit Kalium überhaupt keine Verbindung eingeht. Nur auf diese Weise war es möglich, zu einem reinen Präparat zu gelangen.

Die Agaricussäure scheidet sich aus absolutem Alkohol in büschelförmig gruppirten Nadeln oder in Rosetten ab, die unter dem Mikroskop betrachtet, aus concentrisch angeordneten, äusserst feinen Nadeln bestehen. Bisweilen wurde auch die Bildung deutlich sichtbarer Nadeln an Stelle der Sphaerokrystalle beobachtet. Anders die Krystalle, die sich aus der heissen 80 procentigen alkoholischen Lösung abscheiden. Die Flüssigkeit nimmt in Folge der auskrystallisirenden Säure ein seidenglänzendes marmorirtes Aussehen an, welches einen wunderschönen Anblick gewährt. Sammelt man die Krystalle auf einem leinenen Colatorium, so erhält man nach dem Trocknen ein seidenglänzendes leichtes Krystallmehl, welches aus vierseitigen tafelförmigen Krystallen besteht.

Der Schmelzpunkt liegt, wie auch schon Jahns angiebt, bei 128—129° C., jedoch tritt schon wenige Grade über 100° ein Zusammensintern ein. Das Erstarren der geschmolzenen Säure findet ebenfalls bei ca. 100° C. statt, und zwar krystallinisch. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus entweicht zunächst Wasser und es bleibt eine wenig gefärbte weiche Masse zurück, welche sich fettig anfühlt und deren Schmelzpunkt bedeutend niedriger liegt. Derselbe wurde aber nie constant gefunden, sondern rückte um so tiefer hinunter, je länger erhitzt wurde. Erst bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein unter Entweichen flüchtiger Produkte, „die denen ähnlich riechen, welche höhere Fettsäuren unter gleichen Umständen geben“. Die Ausbeute dieser im Pilze frei wie gebunden vorkommenden Säure beträgt ca. 16 Procent. Sie zeigt weder Geruch noch Geschmack und ist stickstofffrei.

Vollauf kann ich mich der Behauptung Jahns' anschliessen, dass das „Pseudowachs Trommsdorff's“, „Agaricin Schoonbrodt's“, „Agaricinsäure Fleury's“, „das weisse in Chloroform unlösliche Harz Masing's“ und die „Agaricussäure Jahns'“ dieselben Körper in mehr oder weniger reinem Zustande sind.

Obgleich sich die Säure nur wenig in Wasser löst, ertheilt sie diesem doch eine deutlich saure Reaction, welches der Grund zu der Annahme Bouillon-Lagrange war, dass in dem wässerigen Auszuge eine flüchtige Säure vorhanden sei. Beim Erhitzen mit Wasser löst sich die Säure langsam unter Aufquellen zu einer schleimigen, stark schäumenden Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten die Säure wieder vollständig und krystallisirt abscheidet.

Die Elementaranalyse ergab für die aus 80 procent. Alkohol in Blättchen erhaltene, nicht entwässerte Agaricussäure folgende Resultate:

Gefunden	Berechnet für $C^{16}H^{32}O^{6}$
60,00 Procent C	60 Procent
9,81 - H	10 -

2) für die aus absolutem Alkohol umkrystallisirte, in Sphaerokrystallen sich ausscheidende:

Gefunden	Berechnet für $C^{16}H^{30}O^{5}$
60,53 Procent C	63,57 Procent
10,11 - H	9,93 -

Damit war meine Vermuthung, dass die aus absolutem Alkohol sich abscheidende Säure wasserfrei sei, widerlegt, ebenso auch durch die Bestimmung des Schmelzpunktes.

Die Agaricussäure verliert schon an der Luft leicht einen Theil ihres Krystallwassers, noch schneller im Exsiccator. Die Wasserbestimmung giebt nur bei genauer Innehaltung von 80° C. stimmende Resultate. Schon wenig höher erhitzt, ist der Verlust ein grösserer und deutet, wie ich später zeigen werde, auf Anhydridbildung innerhalb der Molekel.

Gefunden bei 80° C.	Berechnet für $C^{16}H^{30}O^{5}.H^{2}O$
1) 5,11 % 2) 5,56 % $H^{2}O$	5,62 Procent $H^{2}O$
Gefunden bei 100° und darüber	Berechnet für $C^{16}H^{28}O^{4}.2H^{2}O$
1) 6,45 2) 6,31 3) 7,82 4) 8,34 % $H^{2}O$	11,25 % $H^{2}O$.

Dieser Wasserverlust kann durch Erhöhung der Temperatur wohl noch vergrössert werden, aber nie ist es mir gelungen, ihn auf die theoretische Höhe zu bringen. Man kann die Anhydridbildung wohl durch die Waage verfolgen, ohne dass es aber gelingt, das reine Anhydrid zu erhalten.

Nach der oben aufgestellten Formel $C^{16}H^{30}O^{5}.H^{2}O$ befinden sich 5 Atome Sauerstoff in der Molekel der wasserfreien Säure und zwar vier davon in Carboxyl-Gruppen und einer an Wasserstoff gebunden als Hydroxylgruppe, wofür Beweise später folgen. Demnach wäre die Constitutionsformel

$$C^{14}H^{27}(OH)<^{COOH}_{COOH}.H^{2}O.$$

Von den drei möglichen Anhydriden (vide Dissertation) ist das der Formel $C^{14}H^{26}<^{COOH}_{COOH}$ entsprechende innere Anhydrid erhalten, wofür der bestehen bleibende Säurecharakter, die Bildung von

Salzen und die leichte Abspaltung einer Molekel Wasser spricht. Diese Bildung tritt, wie ich schon erwähnte, theilweise bereits beim Schmelzen ein, vollständig wird dieselbe aber erst erreicht durch Erhitzen von Agaricussäure mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 120°. Dabei trat die eigenthümliche Erscheinung ein, dass sich der Röhreninhalt roth, sodann violett färbte. Diese Farbe blieb beim Vermischen mit Wasser bestehen und konnte mit Aether ausgeschüttelt werden. Dieselbe verschwand jedoch mitunter schon beim Stehen der ätherischen Lösung, regelmässig aber beim Verdunsten des Aethers. Der Rückstand war dann stets hellbraun gefärbt, amorph und erstarrte zu einer weichen, sich fettig anfühlenden Masse, deren Schmelzpunkt bei 30° lag. Die Elementaranalyse gab auf ein Anhydrid stimmende Resultate.

Gefunden		Berechnet für $C^{14}H^{26}<{COOH \atop COOH}$
67,45 Procent	C	67,60 Procent
10,03 -	H	9,85 -

Für die Zwei-Basicität der Säure sprechen die Salze und der Aethyläther. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, in absolutem Alkohol dagegen unlöslich, worauf ihre Darstellung beruht. Das Kalium, Natrium, Ammoniumsalz werden durch Fällung der alkoholischen Lösung der Agaricussäure mit den alkoholischen Lösungen der Alkalien als amorphe flockige, beim Erwärmen zusammenbackende Niederschläge erhalten. Die Salze der alkalischen Erden und Metalle entstehen durch Fällung der wässerigen Lösung eines Alkalisalzes mit der wässerigen Lösung eines Metallsalzes. Ich fand die Salze ebenso wie Jahns zusammengesetzt, nämlich

$$C^{14}H^{27}(OH)<{COO\,Ag \atop COO\,Ag} \qquad C^{14}H^{27}(OH)<{COOK \atop COOK}$$

$$C^{14}H^{27}(OH)<{COO\,Na \atop COO\,Na} \qquad C^{14}H^{27}(OH)<{COONH^4 \atop COONH^4}$$

$$C^{14}H^{27}(OH)<{COO \atop COO}>Ba.$$

Erhitzt man die Lösungen dieser Salze oder führt man die Darstellung der Metallsalze bei Siedehitze aus, so tritt einerseits Wasserabspaltung, andererseits die Bildung basischer Salze unter Freiwerden von Säure ein. Da es aber eine Eigenschaft der freien Säure ist, zu gelatiniren, so bemerkt man bei den Alkalisalzen, dass dieselben beim Erkalten zu einer trüben Gallerte erstarren.

Die Bildung derartiger anhydridischer Salze, z. B. von

$$C^{14}H^{26}<\begin{matrix}COOAg\\COOAg\end{matrix} \quad \text{aus} \quad C^{14}H^{27}(OH)<\begin{matrix}COOAg\\COOAg\end{matrix}$$

$$C^{14}H^{26}<\begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix} \quad \text{aus} \quad C^{14}H^{27}(OH)<\begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix}$$

— also entstanden durch Wasserabspaltung zwischen der Hydroxylgruppe und einem Wasserstoffatom des Radikals — ist ein weiterer Beleg für die oben angeführte innere Anhydridbildung.

Der Aethyläther entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die heisse Lösung der Agaricussäure in absolutem Alkohol. Derselbe krystallisirt beim Erkalten in rosettenförmig angeordneten Nadeln oder Tafeln heraus. Er schmilzt bei 129—130°, ohne dass vorher, wie bei der freien Säure, ein Erweichen eintritt. Die Elementaranalyse bestätigte die Bildung:

Gefunden		Berechnet für $C^{14}H^{27}(OH)<\begin{matrix}COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{matrix} \cdot H^2O$
64,39 Procent	C	64,17 Procent
9,88 -	H	9,62 -

Es ist also hierdurch der Beweis geliefert, dass vier O-Atome sich in Bindung mit C und H zu Carboxylgruppen befinden. Gleichzeitig geht daraus hervor, dass das fünfte anders gebunden sein muss, entweder als Keton- oder Hydroxylgruppe. Ersteres war nicht der Fall, da Hydroxylamin nicht darauf reagirte, wohl aber letzteres, da eine Acetylverbindung erhalten wurde. Zu diesem Behufe wurde die Säure mit Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Schon beim Zusammenbringen begann die Reaction unter Salzsäureentwickelung, welche in kurzer Zeit unter Beihülfe von Wärme beendet war. Der Inhalt der Röhre wurde alsdann mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse des reinen Produktes ergab:

Gefunden		Berechnet für $C^{14}H^{27}(OCH^3CO)<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$
62,78 Procent	C	62,79 Procent
9,70 -	H	9,30 -

Kaliumpermanganat greift die Agaricussäure nur schwer an, ebenso verdünnte Salpetersäure. Concentrirte wirkt in der Wärme unter Bildung von Essigsäure und Buttersäure darauf ein; ob gleichzeitig Bernsteinsäure, wie Jahns angiebt, entsteht, lasse ich dahingestellt. Während der Oxydation schwimmt die Agaricussäure

als ölige Flüssigkeit auf der heissen Salpetersäure. Erwähnenswerth ist die Abscheidung beim Erkalten, nämlich als eine strahlig-krystallinische, silberglänzende Masse, welche die Zusammensetzung und den Schmelzpunkt unveränderter Agaricussäure zeigte.

Das γ-Harz oder Harz A (Jahns),

welches in rohem Zustande stets noch mit α-, β-, δ-Harz verunreinigt ist, musste zunächst von diesen es stets begleitenden Substanzen befreit werden, was am besten auf folgende Weise gelang. Aus der Lösung in absolutem Alkohol wurde zunächst das β-Harz durch alkoholische Kalilauge abgeschieden und dann das γ-Harz durch fractionirte Krystallisation vom α- und δ-Harz getrennt. Schliesslich wurde das γ-Harz aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Salzsäure mehrmals umkrystallisirt. Es resultirte alsdann ein voluminöser, schneeweisser, beim Reiben electrisch werdender Körper. Unter dem Mikroskop betrachtet, erwies sich das γ-Harz aus prächtig ausgebildeten Nadeln bestehend. Es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem und selbst noch schwer löslich in siedendem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Kalilauge nicht gefällt, wodurch es sich ja von der Agaricussäure unterscheidet und von dieser getrennt werden kann. Der Schmelzpunkt liegt bei 270° C. Bei weiterem vorsichtigen Erhitzen wird ein gelbes harzartiges, in kugeligen Massen sich ansetzendes Sublimat erhalten, während in dem Sublimationsgefäss eine braune Masse zurückblieb, welche nur unter Zersetzung zur Sublimation zu bringen war. Ich bin berechtigt, hieraus schon den Schluss zu ziehen, dass das γ-Harz nicht als solches, wie Jahns angiebt, sublimirt, sondern dass das Sublimat erst ein Zersetzungsprodukt desselben ist.

Am besten gelingt die Sublimation im CO^2-Strom, jedoch müssen die Leitungsröhren genügend weit sein, um ein Verstopfen zu verhindern. Mit steigender Temperatur schmilzt das Sublimat zu einer bernsteingelben zähen Flüssigkeit, die sich wie ein Harz verhält. Dafür, dass das Sublimat ein Zersetzungsprodukt ist, spricht sowohl sein bei 150° C. liegender Schmelzpunkt, wie die Elementar-Zusammensetzung.

Die Analyse des γ-Harzes ergab:

Gefunden					Berechnet für $C^{14}H^{22}O^3$
70,32	70,01	70,68	Procent	C	70,58 Procent
8,96	8,79	9,18	-	H	9,20 -

die des Sublimats dagegen:

Gefunden			Berechnet für $C^{14}H^{20}O^2$
76,01	76,37	Procent C	76,36 Procent
9,11	9,22	- H	9,09 -

Es hat also, wie aus den Analysen hervorgeht, Wasserabspaltung bei der Sublimation stattgefunden, denn beide Körper unterscheiden sich nur durch eine Molekel Wasser von einander.

γ-Harz $C^{14}H^{22}O^3$

Sublimat $C^{14}H^{20}O^2$

Der harzartige Rückstand im Kolben war fast ebenso wie das Sublimat zusammengesetzt. Für bei weiterem Erhitzen stattfindende secundäre Processe spricht das Auftreten flüssiger und gasförmiger Produkte.

Das δ-Harz oder Harz B (Jahns)

stellt rein einen weissen amorphen Körper vor, der allen concentrirten Lösungen eine gallertartige Beschaffenheit verleiht. Die Substanz selbst ist äusserst schwierig rein zu erhalten, da die färbenden braunen Harze in alle Lösungsmittel mit übergehen und sich wenig hinsichtlich ihrer Löslichkeit von dem δ-Harz unterscheiden. Dasselbe besitzt den Charakter einer Säure, seine Lösungen reagiren sauer und man erhält mit Basen amorphe salzartige Verbindungen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 110° C. Die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung:

Gefunden		Berechnet für $C^{12}H^{22}O^4$
62,46	Procent C	62,60 Procent
9,36	- H	9,56 -

Alkalischer Auszug.

Die dunkel gefärbten alkalischen Auszüge wurden nach vollzogener Concentration mit Essigsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Es entstand ein flockiger, anscheinend harzartiger Niederschlag, der abfiltrirt, ausgewaschen und soviel als möglich von anhaftender Feuchtigkeit befreit wurde. Es wurde so ein braunes Filtrat und ebenso gefärbter Rückstand erhalten, der sich unter dem Mikroskop als eine gequollene Schleimmasse repräsentirte. Derselbe war in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Kalilauge unlöslich, aus welcher Lösung er durch Säuren wieder abgeschieden werden konnte.

Diese schleimige Substanz erwies sich als N-haltig und repräsentirte ein Albuminoïd. Sie dürfte vorwiegend derjenige Körper sein, welcher den geringen Stickstoffgehalt des Agaricus bedingt. Leider verunglückte mir die N-Bestimmung.

Das oben erwähnte braune alkoholische Filtrat schied bei der Concentration eine weisse Substanz aus, die sich als Agaricussäure erwies, während die braune Färbung durch die Gegenwart der früher genannten α-Harze hervorgerufen wurde.

Der Rückstand von allen diesen Extractionen war natürlich Cellulose in unreinem Zustande.

Zusammenstellung der Resultate.

1) Qualitative und quantitative Aschenanalyse.
2) Stickstoffgehalt zu 0,917 Procent gefunden.
3) Bei der Destillation des Pilzes mit Kalkmilch tritt Methylamin auf.
4) Petroläther extrahirt:
   a. ein Weichharz $C^{15}H^{20}O^{4}$.
   b. ein flüssiges Fett, bestehend aus einem beim Stehen aus dem Fett auskrystallisirenden Körper.
      1) Agaricol — $C^{10}H^{15}OH$, welches mit $P^{2}S^{5}$ erhitzt $C^{10}H^{15}SH$ und $(C^{10}H^{15})^{2}S$ gab. Bei der Oxydation mit HNO^{3} wurde Oxalsäure erhalten.
      2) Cholesterin $C^{16}H^{14}O.H^{2}O$.
      3) Cetylalkohol $C^{16}H^{33}.OH$.
      4) einen festen Kohlenwasserstoff $C^{29}H^{54}$.
      5) - - - $C^{22}H^{46}$.
      6) - flüssigen aromatischen Alkohol $C^{9}H^{18}O$.
      7) eine harzartige Substanz $C^{11}H^{16}O$.
      8) Fettsäure der Formel $C^{14}H^{24}O^{2}$.
      9) eine der Ricinölsäure isomere, wenn nicht sogar identische Fettsäure der Formel $C^{18}H^{34}O^{3}$. Salze: $(C^{18}H^{33}O^{3})^{2}Mg$ und $C^{18}H^{33}O^{3}Ag$.
5) Im wässerigen Auszuge wurde gefunden:
   1) Glycose.
   2) Oxalsaures Eisen.
   3) Bernsteinsäure.
   4) Phosphorsäure.
   5) Aepfelsäure.
   6) Gerbsäure.

6) Salzsaurer Auszug.
Es wurde eine in Zwillingskrystallen krystallisirende, in nicht genügender Menge isolirbare Säure mit einem Bleigehalt des Bleisalzes von 81,09 Procent Pb gefunden.

7) Alkoholischer Auszug.
   1) α-Harz, bestehend aus
   einem dunkleren Harz $C^{15}H^{24}O^{4}$
   und einem helleren Harz $C^{17}H^{28}O^{3}$.

   2) β-Harz (Agaricussäure) $C^{14}H^{27}(OH)\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} . H^{2}O$.

   Anhydrid $C^{14}H^{26}\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$

   Aether $C^{14}H^{27}(OH)\begin{matrix}COOC^{2}H^{5}\\COOC^{2}H^{5}\end{matrix} . H^{2}O$.

   Acetylverbindung $C^{14}H^{27}(OCH^{3}CO)\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$

   3) γ-Harz $C^{14}H^{22}O^{3}$
   giebt unter Wasserabspaltung einen sublimirenden Körper $C^{14}H^{20}O^{2}$.

   4) δ-Harz (Säure) $C^{12}H^{22}O^{4}$.

8) Alkalischer Auszug
enthielt einen N-haltigen Körper, höchst wahrscheinlich ein Eiweisskörper.

9) Rückstand — Cellulose.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Um Acidum hydrochloricum arsenfrei zu erhalten, hat Beckurts empfohlen, der rohen Salzsäure Ferrichlorid zuzusetzen und bei der nachfolgenden Destillation die zuerst übergehenden 30 Procent der Säure als arsenhaltig zu verwerfen; die nachfolgenden 60 Procent sind arsenfrei, der Rest von 10 Procent wird wieder beseitigt. H. Hager macht darauf aufmerksam, dass, wenn die Destillation einigermaassen schnell ausgeführt wird, bei der Flüchtigkeit des Eisenchlorids die als rein betrachtete Säure eisenhaltig sein wird, abgesehen davon, das überhaupt nur $^{3}/_{5}$ der in Arbeit genommenen Säure wieder gewonnen werden und empfiehlt als das einfachste Verfahren der Desarsenikation die Maceration oder Digestion der rohen Salzsäure mit Kupferschnitzeln und nachfolgende Rectification. Auf das Kupfer setzt sich eine Verbindung von 1 Atom Arsen mit 5 Atomen Kupfer so dicht an, dass eine einmalige Decantation der Säure genügt, um alles Arsen

aus derselben zu entfernen. Der Sicherheit halber kann man eine zweite Maceration mit einigen Kupferschnitzeln nachfolgen lassen. Die Maceration erfordert 36 Stunden, die Digestion aber nur 3—4 Stunden. In der rohen Salzsäure etwa gegenwärtiges Ferrichlorid wird bei dem geschilderten Verfahren in Ferrochlorid verwandelt, welches von den Salzsäuredämpfen nicht aufgenommen wird. (*Pharm. Zeitung* 31, *401.*)

Ueber Acidum hydrochloricum crudum. — Käufliche Salzsäure zeigt gewöhnlich 20 bis 30° B. Beim Einkaufen begnügt man sich meistens damit, die Stärke mit dem Aräometer zu bestimmen und sich ohne Weiteres auf dessen Angabe zu verlassen. Allein hier läuft sehr oft Täuschung mit unter. Es wurden verschiedene Salzsäure-Proben untersucht und darin nicht unbedeutende Mengen freier Schwefelsäure gefunden. Folgende Tabelle giebt hierfür einen Beleg.

Baumégrade beobachtet	Freie Schwefelsäure berechnet als Anhydrid	Säure von 66°	Baumégrade berichtigt
18,2	0,528	0,647	18,0
20,4	9,629	11,796	17,0
20,9	12,233	14,985	16,5
21,0	18,160	22,346	16,5
22,4	34,228	41,929	16,5

Diese Zahlen bedeuten Gramme im Liter. Aus der letzten Columne ergiebt sich, wie bedeutend die Differenz zwischen dem wahren und dem durch das Aräometer angegebenen Gehalt an Salzsäure sein kann. (*Chem. Industrie. Durch Pharm. Centralh.*)

Zur Prüfung des Ammonium chloratum. — Die Auflösung von reinem Chlorammonium wird bekanntlich durch Ferrocyankalium nicht verändert, weil das wahrscheinlich entstehende Ferrocyanammonium in Wasser leicht löslich ist. Bei der Prüfung eines Salmiaks, welcher im Uebrigen alle Proben der Pharmakopöe vollständig aushielt, bemerkte Th. Salzer, dass die Lösung desselben mit Ferrocyankalium eine starke weisse Färbung gab; um hierüber Gewissheit zu erlangen, wurde eine grössere Menge des Salmiaks der Sublimation unterworfen, wobei ein fester Rückstand hinterblieb. Derselbe wurde als Chlorcalcium erkannt und es ergab sich nun weiter, dass Auflösungen von Chlorammonium durch Ferrocyankalium krystallinisch gefällt werden, wenn gleichzeitig Calciumsalz zugegen ist; je concentrirter die Salmiaklösung, desto geringer darf die Calciummenge sein, welche auf diese Weise angezeigt wird. Im Niederschlage ist Cyan, Eisen, Kalk und Ammoniak nachzuweisen, seine Zusammensetzung dürfte wohl je nach dem Mengenverhältniss der zur Verwendung kommenden Körper eine verschiedene sein. — Dem Vorstehenden gemäss sollte die Pharmakopöe verlangen, dass Salmiak beim Erhitzen keine Veränderung erleide und dass die concentrirte wässerige Lösung durch Ferrycyankalium nicht sofort getrübt werde; Auftreten einer blauen Färbung, durch geringen Eisengehalt bedingt, wäre dagegen zuzulassen. Die Prüfung mittelst Schwefelammonium wäre dann überflüssig. (*Pharm. Zeit.* 31, *384.*)

Die Bestimmung des Eisens in Ferrum carbonicum saccharatum und in Ferrum oxydatum saccharatum solubile soll nach der Pharmakopöe in der Weise ausgeführt werden, dass man 1 g beziehentlich 2 g glüht, bis der Zucker zerstört ist; dann soll die Kohle zerrieben, mit Salzsäure ausgekocht, das gelöste Eisen mit Kaliumchlorat oxydirt, der Ueberschuss des letzteren durch Kochen bis zum Aufhören der Chlorentwickelung unschädlich gemacht, Jodkalium zugesetzt und nach einstündigem Stehen endlich mit Natriumthiosulfat das ausgeschiedene Jod titrirt werden.

Dieser umständliche Weg, meint E. Mylius, kann nur gewählt sein, weil man geglaubt hat, der althergebrachten Furcht vor der Schwerverbrennlichkeit der Zuckerkohle ein Zugeständniss machen zu müssen. Thatsächlich verbrennen aber die beiden fraglichen Präparate gar nicht so schwer, denn

es handelt sich ja nicht um Verbrennung reinen Zuckers, sondern eines solchen, der ziemlich viel Eisenoxyd enthält. Ferrum carbonicum saccharatum macht gar keine Schwierigkeiten bei der Veraschung, bei Ferrum oxydatum saccharatum gelingt sie leicht, wenn man in einen weiten Porzellan- oder Platintiegel 2 g des Präparates giebt, 8 Tropfen officinelle Salpetersäure zugiebt (ohne diese wird die Kohle etwas fester, doch auch noch leicht genug verbrennlich), den Tiegel vorsichtig an einer Seite erhitzt, um das Ueberschäumen zu vermeiden, nach geschehener Verkohlung die blasig aufgetriebene Kohle mit einem kleinen rund geschmolzenen Glasstab einstösst und zerkleinert, den Tiegel schief legt, die Kohle auf der Wandfläche des Tiegels ausbreitet und bei angelegtem Tiegeldeckel erhitzt. Unter solchen Umständen glühen die Kohlenstücke selbst bei weggenommener Flamme noch lange weiter. Einiges Rühren und Drücken des Tiegelinhaltes erleichtert die Verbrennung sehr, welche vollendet ist, sobald kein Aufglühen einzelner Theilchen beim Rühren mit dem Glasstab mehr stattfindet. Der Rückstand besteht nunmehr aus Eisenoxyd. Um sicher zu sein, dass er nicht auch noch Oxydul enthält, befeuchtet man ihn mit Salpetersäure, verdampft diese und glüht abermals, um nun zu wägen.

Es könnten hierbei noch Spuren von Alkalisalzen, als Verunreinigungen der beiden Präparate, in Frage kommen; durch Auskochen des Eisenoxyds mit destillirtem Wasser und Verdunsten auf Platinblech kann man sich leicht von der Reinheit des Eisenoxyds überzeugen; eventuell müsste letzteres nach dem Auskochen von Neuem gewogen werden.

Verf. bemerkt noch, dass man bei Untersuchung der Handelssorten dieser beiden Präparate in der Mehrzahl der Fälle weniger als die vorschriftsmässige Menge Eisen finden wird. (*Pharm. Centralh.* 27, *290.*)

Die Prüfungen auf Eisen in der Pharmakopöe sind, wie E. Mylius näher ausführt, meist einseitige, indem entweder auf Eisenoxydul oder auf Eisenoxyd geprüft wird. Da nun von den empfindlichen Eisenreagentien fast keins für beide Formen des Vorkommens gleichzeitig ausreicht, so kann es geschehen, dass trotz der hochgestellten Ansprüche selbst starke Verunreinigungen mit diesem Metall übersehen werden. Verf. machte diese Beobachtung an den Pulvern von Borsäure und Alaun. Das Pulver der Borsäure des Handels erscheint nach der Prüfung der Pharmakopöe meist eisenfrei. Trotzdem kann es sehr viel Eisen enthalten. Dasselbe findet beim Alaunpulver statt. Wenn nämlich diese Pulver, und das mag sich auf Pulver überhaupt beziehen, im Eisenmörser hergestellt werden, so reibt sich bei dieser Bearbeitung von dem eisernen Werkzeug ziemlich viel Metall ab. Dieses löst sich beim Alaun, wenn man ihn auflöst, als schwefelsaures Eisenoxydul, wird also durch Rhodankalium nicht entdeckt. Löst man dagegen die Borsäure der Vorschrift entsprechend in Wasser, so erhält man in der Lösung gar keine Eisenreaction, mit keinem Reagens, weil das Eisen unter diesen Umständen nicht in Lösung geht. Setzt man Salzsäure bei der Lösung zu, so bekommt man mit Rhodankalium auch noch keine Reaction, ebensowenig mit Tannin oder Salicylsäure. Alle diese Reagentien aber wirken sofort, wenn man vor ihrer Anwendung das Eisen oxydirt. In der That ist dem Verf. Borsäurepulver — und nicht einmal, sondern fast regelmässig — vorgekommen, welches nach der Pharmakopöe eisenfrei erschien, nach dem Lösen in Salzsäure und Wasser aber, wobei man den sich entwickelnden Wasserstoff an seinem charakteristischen Geruch erkennen konnte, war das Eisen in verblüffender Menge durch rothes Blutlaugensalz nachzuweisen.

Es müssen also die Eisenreactionen nicht nur in neutralen, sondern auch in sauren Lösungen vorgenommen werden und sich auf Oxydul und Oxyd gleichzeitig erstrecken. Als Reagentien dürften sich vorzüglich die beiden Blutlaugensalze empfehlen. (*Pharm. Centralh.* 27, *305.*)

Infusum Sennae compositum empfiehlt H. Noffke in folgender Weise zu bereiten: 50 Th. Folia Sennae concisa übergiesst man mit 500 Th. kochen-

den destillirten Wassers, lässt fünf Minuten unter öfterem Umrühren im Dampfbad, colirt nach vollständigem Erkalten und drückt die Sennesblätter gelinde aus. In der Colatur löst man 50 Th. Tartar. natronatus und 100 Th. Manna, stellt die Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche einen Tag bei Seite, giesst dann klar ab, colirt den Rest durch ein wollenes Tuch und erhitzt in einer Porzellanschale oder einem verzinnten Kupferkessel. Man giebt einen durch Schütteln von 2 Th. Filtrirpapiers mit 75 Th. Wasser erhaltenen Brei hinzu, rührt gut um, kocht einmal auf und colirt noch heiss, den Filterbrei gelinde ausdrückend. Die Flüssigkeit wird noch heiss filtrirt, im Dampfbade bis auf 400 Th. eingedampft und sofort je nach Bedarf auf 50, 100 oder 200 g-Flaschen gefüllt und zwar so, dass die Flüssigkeit bis zur Hälfte des Flaschenhalses reicht, giebt auf dieselbe eine dünne Schicht Weingeist (2 bis 3 Tropfen) und verschliesst nun sogleich mit guten Korken. — Diese Vorschrift erscheint zwar etwas umständlich, giebt aber auch ein Präparat, welches sich in verschlossenen Gläsern im Kühlen mehrere Monate und in angebrochenen Flaschen zwei bis drei Wochen hält, ohne zu gähren oder Pilze zu bilden. (*Pharm. Zeit.* **31**, *592.*)

Salol oder salicylsaures Phenol ist ein weisses krystallinisches Pulver von ziemlich starkem aromatischen Geruche, in Wasser kaum, in Aether und Alkohol leicht löslich; giebt man eine alkoholische Lösung in Wasser, so entsteht eine Flüssigkeit von milchigem Aussehen, welche kleine Mengen Salol suspendirt enthält. Es schmilzt schon bei 45° zu einer klaren Flüssigkeit, ist auf dem Platinblech erhitzt völlig flüchtig und verbrennt mit russender Flamme. Zum Unterschiede von Carbolsäure und Salicylsäure ist die mit Eisenchlorid in alkoholischer Salollösung erzeugte Färbung lebhaft rothbraun.

Nach Mittheilungen von E. Ghillany kommt dem neuen Präparate mindestens der gleiche Wirkungswerth zu, wie dem Natrium salicylicum, hat aber vor diesem den Vorzug der Geschmacklosigkeit und ruft keinerlei oder nur sehr unbedeutende unangenehme Nebenwirkungen hervor. Es wird ausserdem auch als Antipyreticum und ausgezeichnetes Antisepticum empfohlen. Dosirung: In Pulverform 2 g drei bis vier mal täglich; als Antisepticum würde es wohl in derselben Weise anzuwenden sein, wie Jodoform. (*Zeit. d. österr. Apoth.-V. 1886, Nr. 15.*)

Ueber die Farbenveränderung des Unguentum Plumbi hat E. Mylius Beobachtungen angestellt, die um so interessanter sind, als sich die Thatsachen, welche hier in Frage kommen, auf einige bisher wenig beachtete Eigenschaften des Schweinefettes und wohl auch anderer Fette beziehen.

Das nach der Pharmakopöe bereitete Unguentum Plumbi, bekanntlich ein Hauskreuz der Apotheker, ist, frisch aus Schweinefett und Liquor Plumbi subacetici hergestellt, weiss, um dann erst gelb, dann roth und endlich wieder weiss zu werden. Dieser Farbenwechsel tritt nicht ein, wenn man Benzoëfett verwendet, oder wenn man Glycerin zusetzt. Das Wiederauftreten der weissen Farbe endlich ist durch Auftreten starken Essigsäuregeruchs begleitet und auch die in Folge des Zusatzes von Glycerin weiss bleibende Salbe wird bald stark sauer.

Das Eintreten der gelben Farbe findet durch die ganze Masse hindurch ziemlich bald statt, das Rothwerden von aussen nach innen, das Weisswerden ebenfalls. Dies macht für die letzten beiden Processe einen Oxydationsvorgang wahrscheinlich. Um nun die färbende Substanz, für deren Vorhandensein Analogien nicht zu bestehen scheinen, aufzufinden, wurde roth gewordene, öfter agitirte Salbe, als sie eben weiss zu werden begann, in Petroleumäther gelöst. Es bildete sich eine rothgelbe Lösung und ein gelblichweisser Absatz. Letzterer wurde unbeachtet gelassen, weil wohl meist aus Bleiessig bestehend; die rothgelbe Lösung wurde filtrirt und mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt. Dadurch schied sich ein rother Niederschlag ab, welcher abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen wurde.

Nach dem Trocknen war dieser Niederschlag von rothbrauner Farbe und konnte zu Pulver zerrieben werden, welches Blei und Fettsäure enthielt, allem Anschein nach die letztere aber in verändertem Zustande. Das Pulver verhielt sich wie Superoxyd, da es mit Salzsäure, indem es gleichzeitig entfärbt wurde, reichlich Chlor entwickelte. Verf. würde keinen Anstand nehmen, dasselbe für Bleisuperoxyd zu erklären, wenn es nicht offenbar organische Substanz enthielte und wenn es nicht im Petroleumäther gelöst gewesen wäre. Zu ersterer Annahme könnte man um so mehr versucht werden, als aus Bleiessig durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd Bleisuperoxyd von derselben rothen Farbe abgeschieden wird, wie die in Rede stehende Substanz besitzt. Es ist dagegen wahrscheinlicher, dass hier die organische Substanz selbst, die Säure, welche mit dem Bleioxyd verbunden ist, die Rolle eines Superoxydes spielt bei der Oxydation der Salzsäure zu Chlor, wie dies Wasserstoffsuperoxyd auch thun würde. Dass Superoxyde der Fettsäuren bestehen, dafür sprechende Thatsachen sind auch anderwärts beobachtet worden, nur hat man ihre freiwillige Bildung bisher nicht beachtet.

Mit dieser Annahme der freiwilligen Oxydation mancher Fette zur hyperoxydirten Fettsäure harmonirt auch das Verhalten des Fettes zu Jodkalium. Man ist bisher wohl der Meinung gewesen, dass das Gelbwerden der Jodkaliumsalbe in der Weise zu Stande komme, dass das Fett ranzig werde, indem Fettsäure frei werde. Diese setze dann Jodwasserstoff in Freiheit und letzterer oxydire sich dann zu Jod und Wasser. Dem ist aber offenbar nicht so. Vielmehr tritt die Gelbfärbung der Jodkaliumsalbe bei Anwendung ranzigen Fettes zuerst durch die ganze Masse ein, wie bei der Bleisalbe, und erst dann findet die Vermehrung der Färbung von Aussen her statt.

Weitere Analogien für die Rothfärbung der Bleisalbe sind die von aussen nach innen fortschreitende Färbung des Bleipflasters, das allmähliche Gelbwerden der Bleiweiss-Oel-Anstriche (fälschlich oft auf Einwirkung von Schwefelwasserstoff geschoben) und die Bräunung der Oelgemälde durch das Alter, überhaupt alles Nachdunkeln der Bleioxyd enthaltenden Fettzubereitungen. Wenn nun die Bleisalbe sich anders verhält, als Jodkaliumsalbe und die anderen angeführten Zubereitungen, so scheint dieser Unterschied die bei der Bleisalbe auftretende Essigsäure zu bewirken, welche die rothe Bleiverbindung wieder zersetzt. Jedenfalls wird auch rothgewordene Bleisalbe durch Zumischen von Essigsäure wieder weiss. Die oxydirende Kraft der freiwillig weiss gewordenen Bleisalbe ist durch die Entfärbung in der That nicht aufgehoben, da sie ausgewaschen (um den Bleiessig zu entfernen) Jodkaliumstärkekleister sofort bläut.

Die Aehnlichkeit der berührten Vorgänge mit den an Terpenthinöl zu beobachtenden legte die Vermuthung nahe, dass auch im Fett wie im Terpentinöl sich Wasserstoffsuperoxyd finde. Allein die Versuche, durch Wasser solches auszuziehen, misslangen, trotzdem die Anwesenheit der oxydirenden Substanz in dem verwendeten Fett unzweifelhaft war. (*Pharm. Centralh.* **27**, *306.*)

Kaliumpermanganat als Reagens auf Alkaloïde. — Aus der Mittheilung von E. Giesel (s. Archiv Seite 305), dass concentrirte Lösungen von reinem Cocaïn. hydrochlor. auf Zusatz von Kaliumpermanganatlösung einen hellvioletten Niederschlag von übermangansaurem Cocaïn geben, nahm H. Beckurts Veranlassung, eine Anzahl anderer Alkaloïde auf ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurden die kalt gesättigten Lösungen der salzsauren Alkaloïde tropfenweise mit $^1/_{10}$ Kaliumpermanganat versetzt: es trat sofort Reduction des Kaliumpermanganats unter Abscheidung von braunem Mangansuperoxydhydrat in den Lösungen des salzsauren Chinins, Cinchonidins, Cinchonamins, Cinchonins, Brucins, Veratrins, Colchicins, Coniins, Nicotins, Aconitins, Physostygmins, Codeïns, Thebaïns ein.

Die Lösungen des salzsauren Hyoscyamins, Pilocarpins, Berberins, Piperins, Strychnins, Atropins färbten sich auf Zusatz des Kaliumpermanganats roth, erst allmählich trat Reduction des letzteren ein.

Aus salzsauren Morphinlösungen scheidet Kaliumpermanganatlösung einen weissen krystallinischen Niederschlag von Oxydimorphin ab, welches nach dem Abfiltriren und Trocknen an seinen charakteristischen Reactionen erkannt werden kann.

Salzsaure Apomorphinlösung reducirt Kaliumpermanganatlösung sofort und färbt sich intensiv dunkelgrün.

Ein charakteristisches und dem Cocaïn ähnliches Verhalten zeigen Narceïn, Papaverin und Narcotin. Versetzt man eine concentrirte Lösung von salzsaurem Narceïn mit einigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung, so entsteht sofort ein pfirsichblüthenrother Niederschlag, welcher bei Abwesenheit eines Ueberschusses von Kaliumpermanganat sehr beständig ist, durch diesen aber, sowie beim Erwärmen unter Abscheidung von braunem Mangansuperoxydhydrat zersetzt wird.

Ganz gleich verhalten sich die Lösungen des salzsauren Papaverins und die mit Salzsäure versetzte Narcotinlösung. Papaverinpermanganat und Narcotinpermanganat sind jedoch weit weniger beständig als das übermangansaure Narceïn. Die pfirsichblüthenrothen Niederschläge werden bald missfarbig und zersetzen sich schliesslich unter Abscheidung von braunem Mangansuperoxydhydrat.

Die zu diesen Versuchen benutzten Alkaloïde waren, soweit Verf. es beurtheilen konnte, rein, so dass die auf Zusatz von Kaliumpermanganat beobachteten Erscheinungen als solche anzusehen sind, welche den Alkaloïden selbst zukommen. Es waren somit unter den bekannteren Alkaloïden nur Narceïn, Papaverin und Narcotin, welche gleich dem Cocaïn schwer lösliche, gefärbte übermangansaure Salze geben. Jedenfalls ist das Cocaïnpermanganat unter diesen das beständigste. (*Pharm. Zeit.* **31**, *359.*)

Zur Bestimmung des Nickels auf vernickelten Eisenwaaren empfiehlt A. Köbrich folgendermaassen zu verfahren: Die fraglichen Geschirre werden in eine mit gleichen Theilen Wasser verdünnte Salpetersäure von 1,180 spec. Gew. gelegt; die Lösung des Nickels geht sofort vor sich und ist vollendet, wenn das Eisen überall zum Vorschein gekommen ist. Die Eisenwaaren werden herausgenommen und abgespült, worauf man die salpetersaure Lösung mit Salzsäure versetzt und so lange erwärmt, als noch Eisenoxydul vorhanden ist. Der Zusatz der Salzsäure ist zweckmässig, um die Operation rascher und bei mässiger Temperatur zu bewirken. Die oxydirte salpeter-salzsaure Lösung wird nun mit Salmiak und Ammoniak im Ueberschusse versetzt und das Ganze eine Stunde lang warm erhalten; das Nickeloxydul löst sich in dem überschüssigen Ammoniak, namentlich bei Gegenwart von Salmiak, leicht auf und wird vom Eisenoxydhydrat durch Filtration getrennt. Man wiederholt die Digestion mit Salmiak und Ammoniak noch einmal und wäscht das Eisenoxyd auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak so lange, bis eine Probe des Filtrats mit Schwefelammonium sich nicht mehr bräunt. (Schwefelnickel ist bekanntlich im überschüssigen Schwefelammonium etwas löslich.) Die vereinigten Filtrate, nun mit Schwefelammonium versetzt und mit Essigsäure angesäuert, lassen das Schwefelnickel fallen, welches in Salpeter-Salzsäure gelöst und mit frisch bereiteter Kalilauge als Oxydul gefällt wird: letzteres wird getrocknet und mit Wasserstoffgas reducirt. (*Chemik. Zeit.* **10**, *747.*)

Knodalin, von gärtnerischen Fachzeitschriften warm empfohlen zum Vertilgen von Ungeziefer jeder Art auf Pflanzen, bildet eine rothbraune, ölige, stark nach Amylalkohol riechende Flüssigkeit von alkalischer Reaction und besteht nach den Untersuchungen von C. Barenthin aus (in abgerundeten Zahlen) 2—3 g Nitrobenzol, 10 g xanthogensaurem Kali, 400 g Kaliseife mit etwa 60 Procent Wassergehalt, und 600 g Amylalkohol. (*Pharm. Zeit.* **31**, *398.*)

G. H.

Nahrungs- und Genussmittel, Gesundheitspflege.

Luft. — E. Wollny liefert Beiträge zur Frage der Schwankungen im Kohlensäuregehalte der atmosphärischen Luft. Diese Kohlensäuremengen sind abhängig 1) von der Zufuhr, resp. Production derselben, 2) von der Absorption und dem Verbrauche des Gases und 3) von den Vorgängen, welche die Verbreitung desselben in der Luft hemmen oder fördern. Die Kohlensäure am Bodenniveau überragt der Menge nach während des grössten Theiles des Jahres den Gehalt der höheren Luftschichten, auch ist die Luft über brachliegendem Boden reicher an Kohlensäure als die über einer Pflanzendecke unter sonst gleichen Verhältnissen. Verf. schliesst aus seinen Beobachtungen, dass die freie Kohlensäure der Bodenluft auf den Gehalt der Atmosphäre an diesem Gase einen bestimmenden Einfluss ausübt, und zwar in der Weise, dass die Luft umsomehr bereichert wird, je intensiver die Zersetzung der organischen Substanzen vor sich geht. Die Beeinflussung der atmosphärischen Kohlensäure durch die Bodenluft wird um so stärker hervortreten, je poröser der Boden ist und vice versa, gleiche Mengen organischer Stoffe vorausgesetzt.

Im Sommer bewirkt Regen in der Folge eine Vermehrung der Kohlensäure in der Luft, auch ist diese reicher an Kohlensäure während der Nacht, als am Tage. Ebenso wird die Luft durch Frost reicher an Kohlensäure, als bei sinkendem Luftdrucke im Sommer. Die Kohlensäuremengen der Luft sind in der Nähe des Meeres geringer, als im Centrum des Continents. (*D. Chem. Centralbl. 86, 289.*)

Bacteriologisches. — J. v. Fodor theilt seine Versuche mit über das Vorkommen der Bacterien im Blute lebender Thiere. Es ist eine auffallende Erscheinung beim Auftreten und bei der Verbreitung von Seuchen, dass nicht alle Individuen, Menschen und Thiere, an den Infectionskrankheiten im gleichen Maasse erkranken. Man beobachtet bei Typhus, Cholera und mehreren anderen Seuchen, dass von der gesammten Menschenzahl, welche einer Infection ausgesetzt sind, stets bloss verhältnissmässig wenige ergriffen werden, die überwiegende Mehrzahl aber der Einwirkung der Infectionsstoffe widersteht. Insbesondere sind es schwächere Constitutionen und erschöpfte Organismen, welche dem Befallenwerden von Infectionsstoffen am meisten ausgesetzt sind.

Es ergiebt sich hieraus die wichtige hygienische Frage, woran es wohl liegen mag, dass der eine Organismus den Infectionserregern mehr Widerstand leistet als ein anderer? Zur Beleuchtung dieser Frage stellte Verf. Versuche an nach folgenden Richtungen:

1) Giebt es im gesunden Thierblut Organismen, namentlich Bacterien?

2) Was geschieht mit (nicht pathogenen) Bacterien, wenn sie lebendigen gesunden Thieren ins Blut geimpft werden?

Die erste Frage beantwortet Verf. auf Grund zahlreicher Versuche und deren constantem Ergebnisse dahin, dass im Blute lebender gesunder Kaninchen Bacterien nicht enthalten sind, die in gut bereiteter und zum Züchten höchst geeigneter Peptongelatine bei 20—37° C. züchtbar sind.

Bezüglich der zweiten Frage fand Verf., dass Bacterien, namentlich Bact. termo, Bact. subtilis und Bact. Megaterium und deren Sporen, wenn lebenden Thieren ins Blut gebracht, eventuell schon nach 4 Stunden aus dem Blute verschwinden. Die Versuche lassen aber erkennen, dass die Bacterien bei gesunden, starken Kaninchen rascher und vollständiger aus dem Blute verschwinden als bei schwachen, hungernden oder frierenden Thieren. Die ins Blut injicirten Bacterien gehen also im lebenden Thiere zu Grunde, ohne dass es bisher gelungen wäre, deren Ueberreste im Blute aufzufinden. Die Fähigkeit lebenden Blutes, Bacterien zu tödten, ist hochwichtig. Ebenso wie das lebende Blut unendliche Massen nicht pathogener Bacterien vernichtet, wird es den Organismus auch gegen pathogene Bacterien beschirmen und

gewisse Mengen der letzteren unschädlich machen. Verf. spricht daher die Meinung aus, dass der Organismus gegen die Einwirkung der gewöhnlichen Alltagsbacterien, sowie in einem gewissen Maasse auch gegen specifische Infectionsstoffe durch das Blut geschützt ist. In schwächeren, erschöpften Organismen dagegen vermag das Blut die anstürmenden Bacterien nicht in dem Maasse zu vernichten, als im starken, gesunden Körper. (*Archiv f. Hygiene 8G, 129—148.*)

W. Sucksdorff stellte Versuche an über das quantitative Vorkommen von Spaltpilzen im menschlichen Darmcanale. In dem Inhalte des gesunden menschlichen Darmcanales kommen stets Mikroorganismen verschiedener Arten vor und in sehr grosser Anzahl. Man hielt dieselben bisher als mehr zufällige Vorkommnisse von geringer Bedeutung, deren ständiges Vorkommen dadurch zu erklären ist, dass sie einerseits mit den Faeces nie vollständig entfernt werden und die Restculturen mit dem aus dem Magen tretenden Speisebrei und bei den günstigen Temperaturen im Darmcanal wieder die besten Bedingungen zur raschen Vermehrung finden, sowie dass andererseits mit Speisen und Getränken neue Mengen in den Darmcanal eingeführt werden. Verf. hat sich bemüht, einen genaueren Einblick darüber zu gewinnen, in welchem Umfange unsere Speisen und Getränke an dem regelmässigen Import von Spaltpilzen Antheil nehmen und je nach ihrer Beschaffenheit und Zusammensetzung, nach ihrer Bereitungsweise die üppige Aussaat der im Darmcanal gefundenen Keime vermitteln. In diesen Untersuchungen bemühte sich der Verf.

1) möglichst genau die Anzahl der in den Faeces vorhandenen entwicklungsfähigen Keime und ihre Schwankungen an verschiedenen Tagen zu bestimmen;

2) den Einfluss festzustellen, welchen die Aufnahme von vollkommen sterilisirtem Essen äussert auf die Anzahl der in den Darmentleerungen verbleibenden Spaltpilze und auf die Zeit, in welcher frühere Culturen aus dem Darmcanal verdrängt werden;

3) anschliessend an diese Versuche prüfte Verf. den Einfluss der häufig gebrauchten Genussmittel, wie Wein, Kaffee, Thee auf den Bacteriengehalt der Faeces;

4) endlich hat Verf. noch die Wirkung von Chinin und Naphtalin auf die im Darmcanale vorhandenen Mikroorganismen geprüft.

Aufnahme	Wirkung	Anzahl Spaltpilzcolonien pro 1 mg Faeces	Gesammt-Mittel der Spaltpilzzahl in 1 mg Faeces
Gewöhnliches Essen und Trinken	—	25000—2304347	381000
Sterilisirte Speise und Getränke	Abnahme der Zahl der Darmbacterien	53—15000	10395
Gewöhnliche Speise 1 l Rothwein pro Tag	Wirkung unsicher	7813—64000	35906
Gewöhnliche Speise 1 l Weisswein pro Tag	Die Anzahl unverändert	192308—461364	326836
Gewöhnliche Speise 1 l Kaffee pro Tag	Wirkung unsicher	12566—727777	370166
Gewöhnliche Speise und Getränke, 0,2—1,6 g Chinin pro Tag	Abnahme der Darmbacterien	13736—35294	24515
Gewöhnl. Speise u. Getränke, 2,1 g Naphtalin	Abnahme der Darmbacterien	224—2069	1146

Verf. ermittelte hierbei nebenstehende Werthe (s. Tabelle), welche zeigen, dass bei gewöhnlichem Essen und Trinken die Zahl der in den Darmentleerungen vorkommenden Spaltpilze sehr gross ist und sehr bedeutenden Schwankungen unterliegt.

Eine grössere oder geringere Invasion von Spaltpilzen in den Darmcanal hängt bei der gewöhnlichen Zubereitungsweise und Art des Geniessens nur vom Zufall ab. Die Reinlichkeit in der Küche und in den Speisekammern wird hierbei eine grosse Rolle spielen.

Geniessen wir Speisen und Getränke, welche mit den in jeder Küche verfügbaren Hülfsmitteln zubereitet, durch Kochhitze, so wie sie auch zum Garkochen nothwendig ist, sterilisirt wurden, so verringert sich die Zahl der im Darmcanale entwicklungsfähigen Keime ausserordentlich. Die Menge der Pilzcolonien sinkt hierdurch allein um circa 97 Procent. Die Verringerung kommt hierbei auf passivem Wege zu Stande, dadurch, dass nur wenige Keime von aussen zugeführt werden. Die mit dem gewöhnlichen Essen und Trinken dem Darmcanale zugefügten Keime können auch innerhalb des Körpers in ihrer Entwickelung und Vermehrung beschränkt und selbst aufgehoben werden. Eine gewisse Menge Naphtalin per os genommen, vermag die mit Speise und Trank vermischten Keime am wirksamsten zu bekämpfen. Es ist wahrscheinlich, dass bereits eine Menge Naphtalin, welche noch keine störenden und belästigenden Erscheinungen hervorruft, eine weitgehende, active antiseptische Wirkung im Darme äussert.

Durch Genuss von 1 l Weisswein zu den gewöhnlichen Speisen und Getränken wird keine Veränderung in der im Darmcanale vorhandenen Anzahl Spaltpilze bedingt. Eine Wirkung von 1 l Kaffee (50 g Kaffee auf 1 l) ist nicht wahrzunehmen, obgleich mit dem Kaffee ein vollkommen sterilisirtes Getränk eingenommen wurde. Dagegen wurde mit einer täglichen Dose von 1,6—2 g Chinin, sowie durch Trinken von 1 l Rothwein eine ganz erhebliche Abnahme der Pilzzahl in dem Darminhalte bewirkt. Allerdings ist die Wirkung, namentlich bei Rothwein keine sofortige und so energische wie bei Naphtalin.

Erwägt man aber, dass die Zufuhr der Keime in dem gewöhnlich zubereiteten Essen oftmals ausserordentlich erhöht ist, und sich die Abnahme der Pilzzahl beim Rothweintrinken dennoch in den obersten Grenzwerthen der Pilzzahl ebenso wie in einer Nachwirkung auf den folgenden Tag noch deutlich ausspricht, so wird man dem Rothwein nicht nur die Bedeutung eines alkoholischen Getränkes, sondern auch eines berechtigten Desinfectionsmittels beilegen dürfen. (*Archiv für Hygiene 86, 355—396.*)

Mehl. — J. Herz bespricht den Nachweis des Alauns im Mehl. Zu diesem Zwecke wird ein Reagenscylinder zu $^1/_4$—$^1/_3$ mit dem zu untersuchenden Mehle gefüllt, mit der Spritzflasche etwas Wasser zugefügt und durch Klopfen auf die Hand durchfeuchtet. Hierauf setzt man einige ccm Alkohol und ein Paar Tropfen frisch bereiteter Campechentinctur (5 g Blauholz : 100 ccm Alkohol von 96 Procent) hinzu, schüttelt den dicken Brei und füllt den Cylinder mit gesättigter Kochsalzlösung auf. Gleichzeitig werden Proben von reinem Mehl und innige Gemenge von Mehl mit 0,01, 0,05 und 0,1 Procent Alaun in gleich grossen Cylindern ebenso behandelt, um aus der Intensität der Farbe den Alaungehalt des Mehles annähernd schätzen zu lernen. Die eingetretene Färbung ist erst nach dem Absetzen zu erkennen und hält tagelang an. Bei Gegenwart von 0,05—0,1 Procent Alaun nimmt die überstehende Flüssigkeit eine deutlich blaue Farbe an, bei 0,01 Procent ist die Färbung violettroth. Das Gelingen der Reaction hängt bei so geringen Mengen davon ab, dass genau nach der Vorschrift gearbeitet wird. Nach Zusatz der Kochsalzlösung darf nicht mehr geschüttelt werden. Die vom Verf. angefertigten Probeflüssigkeiten hatten sich nach Ablauf eines Jahres nicht verändert. (*Repert. d. anal. Chemie 86, 359.*)

Brod. — K. B. Lehmann veröffentlicht Versuche über die Ursache der Blaufärbung des Brodes. Eine Probe Roggenmehl, welche im Jahre 1881 dem hygienischen Institute zu München aus Miesbach (Oberbayern) zugeschickt wurde, lieferte ein Brod von blau- bis violettschwarzer Farbe, obschon das Mehl mikroskopisch kein besonderes Aussehen zeigte. Die Ursache einer derartigen Blaufärbung war bereits früher von H. Ludwig und später von Hartwich auf das Vorhandensein von Melampyrumsamen zurückgeführt worden.

Verf. beobachtete bezüglich der Rhinanthaceensamen Folgendes: Uebergiesst man Mehl, welches Rhinanthaceensamen enthält, mit Alkohol von 70 Procent, dem 5 Procent Salzsäure zugesetzt sind, so erhält man zunächst einen bräunlichen bis bräunlichröthlichen Auszug. Lässt man letzteren 3 bis 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so färbt er sich intensiv blau oder blaugrün. Im Wasserbade von 40° vollzieht sich dieser Farbenwechsel innerhalb von 10—30 Minuten. Verf. nennt dieses blaue Pigment Rhinanthocyan. Die Samen von *Rhinanthus angustifolius* und von *Melampyrum arvense* verhielten sich ganz gleich, die Samen von *Bartsia alpina* und *Pedicularis sceptrum carolinum*, zweier weiterer Rhinanthaceenspecies, mit Obigem sehr ähnlich. Bei den charakteristischen Eigenschaften des Rhinanthocyanins ist es leicht nachzuweisen, ob ein Mehl Rhinanthaceensamen enthält, bei weitem schwieriger ist es jedoch, die Rhinanthusart herauszufinden.[1] Im Mehle, welches blaues Brod liefert, ist mikroskopisch meist von den Verunreinigungen nichts zu sehen. Hartwich giebt an, dass $^1/_{12}$ Procent Rhinanthaceensamen zum Mehl gesetzt, schon blaues Brod liefert. Verf. fand, dass 1 bis 2 ‰ genügen, um einen Mehlauszug mit saurem Alkohol blau zu färben. Mikroskopisch ist die Erkennung von Melampyrum und Rhinanthus nicht sehr schwierig, da die Samenelemente derselben sehr charakteristische Formen zeigen. Gebäcke, welche Verf. mit kleineren oder grösseren Mengen gepulverter Samen von Rhinanthus und Melampyrum herstellte, zeigten sich auf der Schnittfläche dunkel violettschwarz gefärbt, oder sie zeigten nur kleine violette Fleckchen in dem sonst ungefärbten Brode (bei geringen Spuren von Rhinanthaceenmehl). Der Versuch, durch Alkohol, Wasser, sauren Alkohol oder verdünnte Salzsäure aus dem Brode Rhinanthocyan auszuziehen, gab nicht in allen Fällen befriedigende Resultate. Nimmt man jedoch aus dem blauen Brode die dunkelgefärbten Massen heraus und betrachtet sie mikroskopisch, so kann man in ihnen fast stets Rhinanthaceensamenfragmente mit charakteristisch dunkel gefärbtem Inhalt erkennen.

Mutterkorn und Kornradensamen lieferten dem Verf. kein blaugefärbtes Brod. Ob das durch Rhinanthaceensamen blaugefärbte Brod giftig wirkt oder nicht, lässt Verf. vorläufig unentschieden. Die gegenwärtig verbreitetste Annahme ist die, dass derartiges Brod nicht giftig ist. (*Archiv für Hygiene 86, 149—167.*)

Pfeffer. — H. Röttger fasste seine Untersuchungen über die Prüfung des Pfeffers in einer Monographie zusammen: Kritische Studien über die chemischen Untersuchungsmethoden der Pfefferfrucht zum Zwecke der Beurtheilung der Reinheit. Das Wesentliche dieser Arbeit ist bereits in diesem Archiv 86, S. 265 mitgetheilt. (*Archiv f. Hygiene 86, S. 183—228.*)

Spirituosen. — J. Uffelmann kommt nochmals auf den Nachweis des Fuselöls in Spirituosen zurück. (Vergl. Archiv 84, 385.) Die Arbeit bietet wenig bemerkenswerthes Neue, namentlich bezüglich der quantitativen Bestimmung des Fuselöls. (*Archiv f. Hygiene 86, 229—240.*)

A. Stutzer und O. Reitmair haben die Methode von Röse (vergl. Archiv 85, 62), der Bestimmung des Fuselöles in Alkohol oder Branntwein in nachstehender Weise verbessert. 100 ccm des Branntweins oder Spiritus

---

1) Dürfte für die Praxis auch meistentheils nicht nöthig sein. Ref.

(resp. 200 ccm, um die Bestimmung wiederholen zu können) werden unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge bis zu 4/5 abdestillirt und das Destillat auf 100 resp. 200 ccm mit Wasser aufgefüllt. 50 ccm dieses auf 15° C. abgekühlten Destillates werden in einen 100 ccm-Kolben pipettirt, nachdem zuvor der Gehalt an Volumprocenten Alkohol bestimmt ist und aus einer Bürette die nach Tab. I leicht zu berechnende Wassermenge zugesetzt, um einen Alkohol von 30 Vol.-Proc. zu erhalten. Hierauf werde der Kolben mit einem Alkohol von 30 Vol.-Proc. bis zur Marke aufgefüllt. In den trocknen Schüttelapparat werden alsdann mit langhalsigem Trichter die vorher in einer kleinen Mensur abgemessenen 20 ccm Chloroform eingegossen, ein etwaiger Ueberschuss mit langem Glasrohr herausgeholt, dann 100 ccm des in obiger Weise verdünnten Destillates hineingegossen, dann 1 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. 1,286) hineingegossen, sofort kräftig umgeschüttelt und in Wasser von 15° C. eingesenkt. Nach dem Absetzen des Chloroforms wird der Apparat herausgenommen, langsam geneigt, dass das Chloroform in die Kugel oder Birne fliesst und unter Drehen an den Wänden wieder zurückfliessen gelassen. Nach ein paar Minuten Stehen in Wasser von 15° C. kann man das Volum des Chloroforms ablesen. Die ganze Operation dauert höchstens 15 Minuten. Man notirt das Volum des Chloroforms und die Temperatur, bringt ev. Correction an und liest die Procente Fuselöl nach Tab. II ab. Zum Beispiel: Das Destillat eines Branntweins (auf 30 Vol.-Proc. gebracht) giebt beim Ausschütteln:

$$V = 21{,}55 \text{ ccm bei } t = 15{,}3° \text{ C.},$$

das ist auf 15° reducirt: $V = 21{,}55 - 0{,}03 = 21{,}52$ ccm bei 15° C.

Reiner Alkohol von 30 Vol.-Proc. giebt $V = 21{,}4$ bei 15° C., die Volumvermehrung beträgt daher $0{,}12 = 0{,}06$ Vol.-Proc. Fuselöl.

Tabelle I.

Verdünnung des Alkohols auf 30 Vol.-Proc.

Zu 100 ccm Alkohol v. Vol.-Proc.	sind ccm Wasser zuzusetzen	Zu 100 ccm Alkohol v. Vol.-Proc.	sind ccm Wasser zuzusetzen	Zu 100 ccm Alkohol v. Vol.-Proc.	sind ccm Wasser zuzusetzen
30	0,0	49	64,1	68	129,4
31	3,3	50	67,5	69	132,8
32	6,6	51	70,9	70	136,3
33	10,0	52	74,3	71	139,7
34	13,4	53	77,7	72	143,2
35	16,7	54	81,2	73	146,7
36	20,1	55	84,6	74	150,2
37	23,4	56	88,0	75	153,6
38	26,8	57	91,4	76	157,1
39	30,2	58	94,9	77	160,6
40	33,5	59	98,3	78	164,1
41	36,9	60	101,8	79	167,6
42	40,3	61	105,2	80	171,1
43	43,7	62	108,6	81	174,6
44	47,1	63	112,1	82	178,1
45	50,5	64	115,5	83	181,6
46	53,9	65	119,9	84	185,1
47	57,3	66	122,4	85	188,6
48	60,7	67	125,9		

Tabelle II.
Volumvermehrung der Chloroformschicht und entsprechender Gehalt an Amylalkohol bei Anwendung von Alkohol von 30 Vol.-Proc. und Zusatz von 1 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. 1,286).

Volumvermehrung des Chloroforms ccm	Gehalt an Amylalkohol in Vol.-Proc.	0,01 ccm Chloroform-vermehrung entspricht Procent
0,2	0,1	0,005
0,35	0,2	0,0057
0,5	0,3	0,0060
0,65	0,4	0,0062
0,8	0,5	0,0063
0,95	0,6	0,0064
1,10	0,7	0,0064
1,25	0,8	0,0064
1,40	0,9	0,0064
1,55	1,0	0,0065

(*Repert. d. anal. Chem. 86, 333—341*).

J. Traube giebt ebenfalls eine Methode zur Bestimmung des Fuselöls im Branntwein an, welche darauf basirt, dass die capillare Steighöhe wässeriger Lösungen organischer Stoffe derselben Reihe bei gleichem Procentgehalt wesentlich abnimmt mit wachsendem Moleculargewicht des gelösten Körpers. Dieser Umstand legt die Annahme nahe, dass schon ein geringer Gehalt an Fuselöl in den Branntweinen sich durch Erniedrigung der Steighöhe bemerkbar machen müsse. Der Versuch hat dies bestätigt und ferner auch gezeigt, dass Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Fuselöle, bezüglich der Branntweine einen nicht in Betracht kommenden Einfluss haben. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. 86, 892—895.*

Wein. — J. Moritz macht auf den hohen Glyceringehalt alter Weine aufmerksam. Die Weine stammten aus sehr guten Gemarkungen Geisenheims.

Nr. 1. **Wein von 1804.** Von dunkelgoldgelber Farbe. Alkohol = 8,4 Vol.-Proc. oder 6,7 g in 100 ccm; Extract = 3,862 Proc.; Asche = 0,286 Proc.; Phosphorsäure = 0,0620 Proc.; Glycerin = 1,725 Proc.; Weinstein = 0,278 Proc.; Gesammtsäure = 1,29 (als Weinsäure berechnet); flüchtige Säure = 0,408 (als Essigsäure berechnet); freie Weinsäure = 0,615 Proc.; Polarisation = ± 0.

Nr. 2. **Wein von 1857.** Alkohol = 11,5 Vol.-Proc. oder 9,14 g in 100 ccm; Extract = 2,300; Glycerin = 1,41 Proc.; Asche = 0,169 Proc.; Phosphorsäure = 0,043 Proc.; Weinstein = 0,218 Proc.; Gesammtsäure = 0,63 Proc. (als Weinsäure berechnet); flüchtige Säure (als Essigsäure berechnet) = 0,252 Proc.; freie Weinsäure = 0,282 Proc.; Polarisation = ± 0. (*Chemikerzeitung 86, 779.*)

M. Barth verbreitet sich über die Ausführung der Glycerinbestimmung bei der Weinanalyse. 100 ccm Wein werden auf dem Wasserbade bis auf circa 10 ccm eingedampft, der Rückstand wird mit etwa 1 g Quarzsand und soviel Kalkmilch mit 40 Proc. $Ca(OH)^2$ versetzt, dass auf je 2 g Weinextract etwa 1,2—1,5 g $Ca(OH)^2$ zur Verwendung kommen. Bei gewöhnlichen Weinen bis zu 2 Proc. Extract setzt man daher 3—4 ccm der 40procentigen Kalkmilch zu und dampft dann die Mischung zur Trockne. Die trockne Masse wird mit circa 5 ccm Alkohol von 95 Proc. angefeuchtet, das an den Wänden haftende mit einem Eisenspatel sorgfältig losgemacht, mit einem Pistill zu einem gleichmässigen Brei zerrieben und die Instrumente dann mit Alkohol

abgespült, so dass die alkoholische Flüssigkeit 50 ccm beträgt. Unter aufmerksamen Umrühren erhitzt man den Inhalt der Schale auf dem Wasserbade bis zum Aufkochen und giesst die trübe Flüssigkeit in einen 100 ccm-Kolben, wobei die Hauptmasse des pulverigen Rückstandes in der Schale zurückbleibt. Der Rückstand wird alsdann 3—4 mal mit je 10—12 ccm Weingeist ausgekocht und die Flüssigkeiten mit der ersten Menge vereinigt. Zuletzt führt man den pulverigen Rückstand ebenfalls in den Kolben über und spült die Schale noch mit etwas Alkohol nach, um nach dem Erkalten den Kolben damit bis zur Marke zu füllen. Nach dem Absetzen filtrirt man die Flüssigkeit durch ein Faltenfilter in einen graduirten Cylinder; man erhält so circa 90 ccm Filtrat. Jene 90 ccm Lösung = 90 ccm Wein werden auf einem heissen, jedoch nicht kochenden Wasserbade eingedunstet, der Rückstand mit 5 ccm Alkohol aufgenommen, in einen graduirten, mit Glasstopfen versehenen 25 ccm-Cylinder gegossen und die Schale mit so viel Alkohol nachgespült, dass sie glycerinfrei wird und das Volum der alkoholischen Lösung 20 ccm beträgt. Nun füge man 15 ccm Aether in 3 Partion zu, schüttle nach jedem Zusatz um und lasse die Mischung verschlossen stehen bis zur vollständigen Klärung. Die klare alkohol-ätherische Lösung wird in das Gefäss abgegossen, in dem das Glycerin gewogen werden soll. Am besten bewährt sich nach Ansicht des Verf. ein cylindrisches Näpfchen von 50 mm Durchmesser und 40 mm Höhe mit 5 mm breitem, matt abgeschliffenem Rande. Ist der in 25 ccm Aether-Alkohol unlösliche Rückstand im Maasscylinder noch dickflüssig, so wird er in 4—6 ccm Alkohol wieder gelöst, nach Zusttz von 6 resp. 9 ccm Aether durchgeschüttelt und nach kurzer Zeit durch ein kleines Filter filtrirt. Cylinder und Filter werden mit 5 ccm Aether-Alkohol nachgewaschen und die Filtrate mit dem ersten Abguss vereinigt.

Den Aether dunstet man am besten in der Weise ab, dass man auf ein Wasserbad, dessen Inhalt nahe am Kochen sich befindet, ein flaches Gefäss mit etwas Wasser und in dasselbe das Näpfchen mit der Glycerinlösung stellt. Is der Aether verdunstet und die alkoholische Glycerinlösung schon ziemlich concentrirt geworden, so kann man das Zwischengefäss ausschalten und direct auf dem Wasserbade erhitzen, bis der Rückstand dickflüssig geworden ist. Hierauf trockne man im Trockenschranke — etwa 20 Minuten — und wäge nach dem Erkalten im Exsiccator. (*Pharmac. Centralh. 86, 244.*)

Wasser. — E. Geissler macht auf nachstehende, für Wasseruntersuchungen im hohen Grade wichtige Thatsache aufmerksam, welche zeigt, wie nothwendig es häufig ist, dass mit der chemischen Untersuchung des Trinkwassers die bacteriologische Hand in Hand gehe. In einem Häusercomplex eines Dorfes bei Dresden, dessen Bewohner zusammen das Wasser eines bestimmten Brunnens benutzen, traten wiederholte und schwere Fälle von Typhus auf. Das Wasser gelangte zur Untersuchung und ergab folgende Resultate:

In 100000 Theilen:

Feste Bestandtheile	30	Theile,
Organische Substanz	1,7	-
Chlor	2,1	-
Salpetersäure	8,3	-

Salpetrige Säure und Ammoniak nicht nachweisbar. Da an Ort und Stelle in Folge des nicht durchlässigen, stark cultivirten Bodens ziemlich viel Salpetersäure zugestanden werden muss, so würde Verf. keine Veranlassung gehabt haben, das betreffende Wasser zu beanstanden, wenn sich nicht bei der bacteriologischen Prüfung herausgestellt hätte, dass in demselben Bacterien, besonders solche in Stäbchenform vorhanden waren. Durch Dr. Michaël wurde sodann in dem Laboratorium des Prof. Jone constatirt, dass das fragliche Wasser neben zahlreichen anderen Mikroorganismen

auch den specifischen Typhusbacillus enthielt. Es ist dies nach dem Verf. das erste Mal, dass der Typhusbacillus überhaupt in Trinkwasser nachgewiesen ist. (*Pharm. Centralh. 86, 243.*)

Bier. — R. Sendtner berichtet über die Zusammensetzung etc. des „*Condensed Beer*". Die Bereitungsweise dieses Fabrikats, welches als diätisches Mittel und als Schlafmittel gerühmt wird, soll im Wesentlichen darin bestehen, dass stark gehopfte und extractreiche, aber nicht zu alkoholreiche englische Biere in besonderen Vacuumapparaten bei 40—50° C. auf $^1/_6$—$^1/_n$ ihres Gewichtes concentrirt werden. Hierdurch lässt sich der grösste Theil des Wassers bei niedrigster Temperatur entfernen, zugleich aber soll es sich ermöglichen lassen, dass die Extractivstoffe des Hopfens und besonders die Hopfenalkaloïde und das Hopfenaroma in unveränderter Form erhalten bleiben. Diesem und dem hohen Alkoholgehalte soll das concentrirte Produkt seine Wirkung als Schlafmittel verdanken.

Verf. liess 7 Proben aus 3 Bezugsquellen, sowie Pale Ale von Bass & Co., ferner letztere im concentrirten Zustande, und endlich auch Malzextract untersuchen. Neben diesen quantitativen Analysen wurden noch einige qualitative Prüfungen angestellt, und zwar auf Hopfenbestandtheile im Allgemeinen und auf Salicylsäure. Während sich von ersteren keine Spur vorfand, zeigten sich sämmtliche Proben als salicylhaltig. Der vom Verf. ermittelte Extractgehalt steht in einem auffallenden Gegensatze zu dem auf der Gebrauchsanweisung figurirenden, der nach Fresenius 42,22 Procent und nach Springmühl 41,43 Procent betragen soll (vgl. Tabelle).

	Condensed Beer				Pale Ale		Malzextract-mischung
	Aus London	Aus München	Aus Frankfurt	Nach Springmühl	Pale Ale Bass & Co.	Pale Ale condensirt	
Spec. Gew. 15° C.	1,0722	1,065	1,0714	—	1,0109	1,0417	1,0685
In 100 g sind Gramm:							
Alkohol	17,98	19,13	17,68	25,45	4,97	25,61	18,20
Extract direct	—	23,53	24,29	—	—	20,81	23,99
- indirect	24,94	23,80	25,82	21,25	5,08	22,10	24,59
Maltose	—	13,04	14,06	—	1,113	3,61	16,56
Dextrin	—	6,85	8,01	—	2,32	10,73	4,36
Glycerin	—	0,184	—	0,21	0,184	0,717	—
Milchsäure	—	0,101	0,126	1,26	0,182	0,475	0,135
Stickstoff	—	0,115	0,140	—	0,098	0,472	0,205
Proteïn	—	0,720	0,873	2,52	0,613	2,949	1,279
Mineralstoffe	0,224	0,209	0,221	2,10	0,301	1,047	0,369
Phosphorsäure	0,081	0,076	0,076	—	0,057	0,322	0,152
Stickstoff = % Extract	—	0,49	0,57	—	1,93	2,27	0,83
Proteïn = - -	—	3,06	3,59	11,85	12,06	14,17	5,20
Asche = - -	0,90	0,89	0,91	9,9	5,92	5,03	1,54
Phosphorsäure = % Asche	36,3	36,3	34,4	—	18,84	30,69	43,91

Die Zusammensetzung des Extractes liefert den unwiderlegbaren Beweis, dass das „*Condensed Beer*" kein concentrirtes Bier ist, sondern ein salicylsäurehaltiger Malzextractliqueur, dessen Alkohol künstlich zugesetzt wurde.

In einem im Vacuum concentrirten Biere müssen alle Bestandtheile in demselben oder wenigstens in annähernden Verhältnissen stehen, wie sie in dem ursprünglichen Biere vorhanden waren. Dass diese Annahme zutrifft, davon hat sich Verf. bei der Untersuchung des Bieres überzeugt, welches er aus Pale Ale durch Concentration darstellte. Letzteres enthält im concentrirten Zustande durchschnittlich die 4—5fache Menge der Bestandtheile des Ausgangsmateriales, was dagegen bei dem *Condensed Beer* durchaus nicht der Fall ist.

Verf. glaubte nicht fehl zu gehen, wenn er annahm, dass *Condensed Beer* einfach aus Malzextract oder was dasselbe ist, aus ungehopfter Bierwürze dargestellt ist. Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Annahme wurden 70 g Malzextract mit 49 g absoluten Alkohols vermischt und die Mischung mit Wasser zu 250 g verdünnt. Das geklärte Produkt war nach einiger Lagerzeit bezüglich der Farbe, des Geruches und Geschmackes vom *Condensed Beer* nicht zu unterscheiden. Auch die Zusammensetzung erwies sich als eine analoge.

Es ist daher höchst wahrscheinlich, dass das gegenwärtig von der „*Concentrated Produce Co.*“ in den Handel gebrachte *Condensed Beer* durch Mischen von farbigem Malzextract mit Wasser und Alkohol und längeres Lagern, oder durch Concentriren von ungehopfter Bierwürze im Vacuum mit nachfolgendem Alkoholzusatz dargestellt wird. 200 ccm des Präparates enthielten 1 mg Kupfer. (*Repert. d. anal. Chemie 86, 317—325.*)

Lupinenbrod. — P. Soltsien veröffentlicht die Details seines patentirten Verfahrens der Lupinenentbitterung, des sogenannten „Ammoniakverfahrens“. und weist auf die Vorzüge desselben gegenüber anderen Entbitterungsmethoden hin. Diese Vorzüge bestehen in Folgendem:

Zunächst werden die Eiweisskörper durch eine derartige Ammoniaklösung nicht zersetzt. Ebenso gehen in dieselbe verhältnissmässig nur sehr geringe Mengen von Eiweisskörpern über. Die Alkaloïde werden durch diese Lösung auffallend leicht aufgenommen, anscheinend, weil sie durch Ammoniak im Gegensatz zu andern Alkalien nicht in Freiheit gesetzt werden; ebenso leicht geht das Glykosid (Lupiniin) in dieselbe über. Schliesslich wird das Iktegrogen, wenn nicht schon durch die ammoniakalische, weil alkalische Lösung, so durch das zum Nachspülen benutzte viele Wasser beseitigt.

Vortheile des Verfahrens sind: Vollständige Entbitterung und Entgiftung auf kaltem, mühelosem Wege. Möglichste Erhaltung der reichlich vorhandenen Eiweisskörper. Verwerthbarkeit der ersten concentrirten Auszüge als Jauche. Aus letzterem Grunde und weil bei dem Verfahren ein ganz wohlfeiler Salmiakgeist verwendet werden kann, ausserordentliche Billigkeit des Verfahrens. Auch wird Phosphorsäure den Lupinen in geringerer Menge entzogen als z. B. bei dem Verfahren mit Salzsäure.

Das Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass die gesäuberten Lupinen mit 6—10 Procent ihres Gewichtes an 10procentigem Salmiakgeist (im Winter weniger, im Sommer mehr) und ungefähr der dreifachen Gewichtsmenge an Wasser kalt eingequellt werden. Nach 48 Stunden wird die Lauge abgegossen und werden die Lupinen sodann mit kaltem Wasser behandelt, welches alle 24 Stunden erneuert wird. Nach 8 Tagen sind die Lupinen gewöhnlich vollständig entbittert, was ausser am Geschmack daran erkannt wird, dass das abfliessende Wasser nicht mehr gefärbt erscheint.

Die noch nassen Lupinen können direct als Viehfutter verwendet werden (wobei zu berücksichtigen ist, dass sie ein schweres Futter repräsentiren, zu welchem ein Beifutter gehört). Werden dieselben an der Sonne oder auf Darren getrocknet, so liefern die gemahlenen Lupinen Kleie und Mehl; letzteres giebt mit 2 Theilen Roggenmehl und Sauerteig regulär verbacken ein sehr nahrhaftes, daher billiges Brod. (Das nach obigem Verfahren hergestellte Lupinenmehl enthält circa vier mal soviel Proteïnstoffe als das Roggen-

mehl!) Billig wird das Brod ferner dadurch, dass 2 Th. Roggenmehl und 1 Th. Lupinenmehl 5 Th. Brod geben, während 3 Th. Roggenmehl allein nur circa 4 Th. Brod liefern. Geröstet geben die trocknen, entbitterten Samen ferner ein recht gutes Kaffeesurrogat, welches in Geruch und Geschmack die Cichorie wesentlich übertrifft. Die ersten beiden, also concentrirtesten Auszüge liefern ein werthvolles Düngemittel. Der Werth desselben wird durch den Stickstoffgehalt des angewendeten Ammoniaks besonders erhöht; diese Jauche wird am besten nach geeigneter Bindung des überschüssigen Ammoniaks mit Schwefelsäure, Torfstreu oder dergl. verwendet. Ein Ctr. Lupinen liefert circa 4 Ctr. solcher Jauche.

Der Verlust an Stickstoff bei diesem Verfahren und bei Verwendung gelber Lupinen beträgt einschliesslich des Alkaloïdstickstoffs, der beseitigt werden muss, nur noch 0,5775 Procent: in den Auszug gehen also hauptsächlich stickstofffreie Substanzen (wie Gummi, Pectinstoffe, Glykosid etc.) über.

Milch. — J. Herz bespricht die Anwendung der Diphenylaminreaction in der Milchanalyse (vgl. Archiv 83, 958). Die Ausführung dieser Methode geschieht derartig nach Soxhlet, dass 100 ccm Milch unter Zusatz von $1^1/_2$ ccm 20procentiger Chlorcalciumlösung aufgekocht werden und ein kleiner Theil des Filtrats mit soviel concentrirter Schwefelsäure, in welcher etwa 2 Procent Diphenylamin gelöst sind, versetzt wird, bis die Lösung milchig getrübt ist. Von der so vorbereiteten Flüssigkeit werden ca. 2 ccm in einem Reagensglase mit etwa eben soviel concentrirter Schwefelsäure geschichtet; bei Gegenwart von salpetriger Säure oder von Salpetersäure bildet sich an der Berührungsfläche eine blaue Zone, welche bei 0,5 mg Salpetersäure in 100 ccm Milch nach einigen Minuten, bei geringeren Mengen, etwa 0,1 mg in 100 ccm, nach einigen Stunden eintritt.

Nach den Versuchen des Verf. lassen sich noch viel kleinere Mengen durch folgendes Verfahren nachweisen: 450 ccm Milch werden mit 6—7 ccm 20procentiger Chlorcalciumlösung aufgekocht, das Filtrat (ca. 300 ccm) mit 2 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt und dann ca. 120—150 ccm abdestillirt. Das Destillat wird mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, über der Flamme in einer Platinschale auf etwa 5 ccm eingedampft und diese Lösung dann wie oben geprüft. Es müssen hierbei naturgemäss alle Reagentien, sowie das destillirte Wasser, womit die Geräthe gereinigt werden, absolut frei sein von salpetriger Säure und von Salpetersäure.

Die letztere Methode wird nach des Verf. eigener Ansicht kaum für die Praxis verwendbar sein, da sie schon eine Reaction giebt, wenn die Milchkannen nur mit Wasser von normalem Salpetersäuregehalte ausgespült werden. Letzteres ist dagegen nach der ersteren Methode von Soxhlet nicht der Fall. (*Repert. d. anal. Chemie 86, 360.*)

Gewürze. — J. Herz veröffentlicht Notizen zur Untersuchung von gepulverten Gewürzen. Bei Gelegenheit einer Pfefferuntersuchung fand Verf. in einem Kaufhause eine ganz geringwerthige Waare vor, welche als „Penang“ von Rotterdam zu 195 M. = 100 Ko. bezogen war. Dieser Pfeffer bestand vorwiegend aus ganz leichten, graubraunen, mattglänzenden, fast glatten, theilweise auch kantigen Körnern, die sich zwischen den Fingern sehr leicht zerreiben liessen, aber doch wie Pfeffer schmeckten. Ein solches Korn wog durchschnittlich 0,0185 g, während normale Körner aus demselben Ballen 0,0495 g wogen. Nach Gewichtsprocenten enthielt der Ballen:

leichte, zerbrechliche Früchte . . .	49
schwere, harte Früchte	42
Staub, Sand	5
Stiele etc.	4
	100.

Verf. wendet sich schliesslich noch gegen die Vorschläge von Bissinger und Henking, welche dahingehen, den zulässigen Maximalaschengehalt von 6,5 Procent auf 10 Procent zu erhöhen (vgl. Archiv 86, 267). (*Repert. d. analyt. Chemie 86, 362.*) *E. S.*

C. Bücherschau.

Universalpharmakopöe von Dr. Bruno Hirsch. Leipzig, Günther's Verlag, 1887. — Von diesem einzigartigen, in diesen Blättern schon wiederholt besprochenen Werke ist soeben das die 8. bis 10. Lieferung umfassende Schlussheft des ersten Bandes erschienen, so dass dieser nun bis zu dem Buchstaben J inclusive reicht und früher, als zu erwarten, vollendet ist.

In der That ein reiches Material, welches jetzt in 7446 Einzelartikeln unter 1850 Nummern vorliegt! Galt es doch, den wesentlichen Inhalt von 17 verschiedenen Pharmakopöen wiederzugeben. Eines Nachschlagewerkes dieser Gattung dürfte sich die Pharmacie keines zweiten Landes rühmen können und man wird wohl zu der Annahme berechtigt sein, dass dasselbe nach seiner Vollendung in keiner grösseren deutschen Apotheke fehlen wird. Das erschienene Tripelheft reicht von Extractum Ratanhiae bis Julapium salinum. Innerhalb dieser Grenzen finden sich wieder 20 Artikel, welche in allen 17 berücksichtigten Pharmakopöen wiederkehren, nämlich: Ferr. sulfuric., Flor. Cinae, Flores Koso, Flor. Sambuci, Fol. Belladonn., Fol. Digital., Fol. Sennae, Fol. Uvae Ursi, Fruct. Anisi, Fruct. Cardamom., Fruct. Colocynth., Fruct. Coriandr., Fruct. Föniculi, Galbanum, Glandul. Lupuli, Glycerin., Gummi Arabic., Hydrargyr. bichlorat., Hydrarg. depurat. und Jodum.

Der schon früher in Aussicht gestellte Nachtrag über solche Artikel, welche in den während des Druckes der ersten, bis F reichenden Lieferungen erschienenen neuen Ausgaben der belgischen, britischen, finnischen und spanischen Pharmakopöe Aenderungen erfahren haben, ist nunmehr dem vorliegenden Hefte in guter alphabetischer Reihenfolge geordnet beigegeben und umfasst 1256 Einzelabschnitte einschliesslich jener 200 Rectificationen, welche der jüngsten französischen Pharmakopöe als ein durch deren viele Irrthümer erforderlich gewordener amtlicher Commentar auf dem Fusse folgte.

Man sieht aus all' dem, wie gründlich und umsichtig der Verf. zu Werke gegangen ist und wie er keine Mühe gescheut hat, seinem Buche auf lange Jahre hinaus eine unbedingte Brauchbarkeit zu sichern. Endlich ist dem abschliessenden Hefte dieses gegen 1000 Seiten grossen Bandes auch das bis jetzt fehlende Vorwort nebst Einleitung angefügt und in denselben eine Fülle beachtenswerther allgemeiner und vergleichender Bemerkungen über die verschiedenen Arzneigesetzbücher, vulgo Pharmakopöen, niedergelegt.

Heidelberg. Dr. *Vulpius.*

Pharmakognosie, pharmaceutisch-chemische Präparate und Receptirkunde auf Grund der Pharmakopoea Germanica für die Thierheilkunde bearbeitet von Dr. Karl Arnold. Hannover. Schmorl & v. Seefeld. 1886. — Ist das hier vorliegende Werk, wie schon aus dessen Titel hervorgeht, auch nicht direct für den Apotheker geschrieben, so interessirt es denselben doch in dreifacher Hinsicht und zwar zunächst in persönlicher insofern, als es stets erfreulich ist, wenn ein Fachgenosse, welcher, wie hier der Verfasser, sich der wissenschaftlichen Laufbahn zugewendet hat, auf derselben mit Ehren besteht und Erfolge zu verzeichnen hat. Das im vorigen Jahre erschienene Repetitorium der Chemie von Arnold ist unter den neueren

derartigen Erscheinungen für den Mediciner und Pharmaceuten wohl weitaus das Geeignetste, und so scheint in dem heute vorliegenden Werke auch der Thierarzt ein äusserst nützliches Geschenk erhalten zu haben.

Dasselbe lehnt sich an die in zwei Auflagen und zwar letztmals vor etwa 10 Jahren erschienene Veterinärpharmakopöe von C. Begemann an und kann gewissermaassen als deren sehr frei bearbeitete und sowohl auf neue Grundlagen gestellte, als auch vielfach erweiterte dritte Ausgabe gelten. Es wird den Apotheker aber auch mit einem gewissen heimlichen Bedauern erfüllen, wenn er eine so sachkundige Feder bemüht sieht, dem Thierarzte jene Kenntnisse beizubringen, deren er zur Selbstdispensation bedarf. Endlich gewährt jedoch umgekehrt das Buch in seinem der eigentlichen Pharmakognosie folgenden, der Receptirkunde gewidmeten Theil auch dem Apotheker manche Vortheile dadurch, dass es demselben eine Reihe der modernsten thierärztlichen Formeln zur Verfügung stellt. Und wie häufig kommt speciell der Apotheker auf dem Lande in den Fall, bei mangelnder thierärztlicher Hülfe diese zu ersetzen. Ganz besonders werthvoll ist in dieser Hinsicht unter den dem Buche angefügten Tabellen diejenige über die üblichen Arzneidosen, welche sich auf nahezu 200 Mittel erstreckt, und sämmtliche Hausthiere berücksichtigt, auch die bei jungen Thieren erforderliche Reduction der vollen Gabe in Betracht zieht.

Es dürfte gar keinem Zweifel unterliegen, dass das vorliegende Werk diejenige Verbreitung und Beachtung finden wird, welche es in besonderem Grade verdient.

Heidelberg. *Vulpius.*

Einleitung in das Studium der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie von Ira Remsen, Professor der Chemie an der John Hopkins Universität in Baltimore. Autorisirte deutsche Ausgabe. Tübingen 1886. Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung. — Vorliegendes Buch ist für den Anfänger bestimmt. Der Verfasser hat deshalb besonders sorgfältig solche Verbindungen für eine eingehendere Behandlung ausgewählt, welche sich zur Erläuterung der allgemeinen Beziehungen im besonderen Grade eignen, und hat diese allgemeinen Beziehungen im Anschluss an specielle Fälle dann aber sehr ausführlich und klar auseinandergesetzt, so dass sie dem Verständniss des Studirenden nicht entgehen können. Die Formel jeder neu besprochenen Verbindung wird erklärt resp. durch die Bildungsgleichung klargelegt. Da bekanntlich nichts mehr das Studium der Chemie erleichtert, als die praktische Beschäftigung mit derselben, so hat der Verf. nicht unterlassen, den verschiedenen Capiteln eine Reihe, in jedem Laboratorium ausführbarer Versuche beizufügen, welche die Darstellung der hauptsächlichsten Gruppen von Verbindungen, sowie ihre wichtigsten Umwandlungen veranschaulichen. Auch diese Versuche sind gut ausgewählt und in knapper, klarer Sprache beschrieben. Das Werk, welches nur 5 Mk. kostet, lässt sich für seinen Zweck durchaus empfehlen.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Taschenbuch der medicinisch-pharmaceutischen Botanik und pflanzlichen Drogenkunde von Professor Dr. A. F. W. Schimper. Strassburg. Ed. Heitz 1886. — Das vorliegende ca. 200 Seiten fassende Handbuch zerfällt in drei Abschnitte. Der erste (S. 3—61) handelt von den medicinisch-pharmaceutischen Gewächsen, die in der deutschen und der ausländischen Pharmakopöe Aufnahme gefunden, als Handelsartikel, oder als Volksmittel Interesse haben und neu eingeführte Drogen liefern. Durch abweichenden Druck und beigefügte Zeichen wird darauf hingewiesen. Die Aufzählung beginnt mit den Cryptogamen in der bekannten Reihenfolge; voran steht die Stammpflanze nach Angabe der Pharmakopöe, darauf Angabe ihres Vorkommens, der Name der betreffenden Droge und wo diese gleichzeitig in der

Technik Verwendung finden, wird darauf Bezug genommen. In gleicher Weise werden dann die Phanerogamen behandelt, bei diesen auch die chemischen, oft ihre medicinische Wirkung bedingenden Bestandtheile berücksichtigt. Der zweite Abschnitt (S. 64—86) bringt eine vergleichende Uebersicht der in den Pharmakopöen der europäischen Staaten wie der Nordamerikas aufgeführten officinellen Gewächse und der von ihnen stammenden Drogen. Im dritten und letzten Abschnitt (S. 89—208) werden die wichtigsten pflanzlichen Drogen unter besonderer Berücksichtigung der Pharmakop. German. II in alphabetischer Reihenfolge besprochen. Derselbe zerfällt in zwei Abtheilungen. In der ersten (bis S. 106) werden unter der Bezeichnung „Allgemeines" die Zell- und Gewebearten, der Bau der Gefässbündel der Drogen besprochen, über die Art des Vorkommens der häufigeren oder pharmakognostisch wichtigeren Verbindungen — Proteïnstoffe, Cellulose, Stärke, Zuckerarten, Pectin-, Bitter-, Gerbstoffe, Alkaloïde, ätherische Oele, Fette, Harze etc. — berichtet und eine Uebersicht der als Drogen benutzten Pflanzenorgane und Pflanzenstoffe gegeben.

Die zweite Abtheilung handelt von den Drogen selbst. Bei denselben wird überall Abstammung, Vaterland, Stellung im natürlichen System, Verhalten unter dem Mikroskop, Verwechselungen etc. angegeben. Bei den aus den Pflanzen stammenden — Extracten, Harzen, Balsamen etc. — werden gleichfalls die Stammpflanzen, Vaterland und Familie, sowie auch vorkommenden Falls die verschiedenen Handelssorten angeführt, über Bereitung, Eigenschaften, Bestandtheile und Verfälschungen Auskunft ertheilt. Auch dieser Theil enthält in — dem Herrn Verf. ganz besonders eigner — gedrängter Kürze alles Wissenswerthe, auch die nicht mehr officinellen, aber ab und zu noch im Handverkauf verlangten Drogen finden Berücksichtigung.

Das vorliegende Werk muss als dem beabsichtigten Zwecke, „dem Studirenden als Hülfs- und Repetirbuch zu dienen", entsprechend bezeichnet werden, eignet sich aber auch zum Nachschlagen, wo es sich um Fragen aus dem Bereiche der Drogenkunde handelt. *Bertram.*

Uebersicht des natürlichen Pflanzensystems. Für Apothekerlehrlinge bearbeitet von Dr. W. von Gartzen, Apotheker in Köln. Verlag der M. Du Mont-Schauberg'schen Buchhandlung. — Wenn nicht in Abrede gestellt werden kann, dass bei der Prüfung der Apothekerlehrlinge es mit dem Wissen in der theoretischen wie praktischen Pflanzenkunde meistens am schwächsten bestellt ist, so muss Alles freudig begrüsst werden, was geeignet ist diese Lücken auszufüllen oder wenigstens abzuschwächen und dahin gehört zweifellos das vorliegende Werk. Dasselbe ist sicher aus dieser Erkenntniss hervorgegangen, dem Zwecke entsprechend abgefasst und ihm eine allseitige Aufnahme in den Apotheken zu wünschen. Verf. bringt in dem 28 Seiten einnehmenden Werkchen Alles, was der angehende Apothekergehülfe in Betreff der systematischen Pflanzenkunde wissen muss, was der Examinator bei ihm als bekannt erwarten darf. Was behufs schnellerer Einprägung aus den bekannten botanischen Lehrbüchern nur mit grossem Aufwand von Mühe und Zeit ausgezogen und zusammengetragen werden kann, finden wir hier in gedrängter Kürze und doch erschöpfend übersichtlich zusammengestellt. Unter Zugrundelegung des Jussieu'schen Systems werden auf S. 1—5 die Cryptogamen nach Abtheilung, Klasse und Familie besprochen, darauf folgen dann in gleicher Weise, aber ausführlicher, die Phanerogamen. Ueberall sind die Charaktere knapp und scharf hervorgehoben, bei Besprechung der Familien die in dieselbe gehörigen officinellen Pflanzen, meist auch die noch im Handverkauf geforderten und im Haushalt gebrauchten namentlich aufgeführt. Ganz vorzüglich eignet sich das Werkchen als Repetitorium und verdient namentlich in dieser Beziehung allseitige, warme Empfehlung. An Druck und Ausstattung ist Nichts auszusetzen, der Preis — 1 Mk. — ein sehr mässiger.

Jena. *Bertram.*

Jahresbericht über die Fortschritte in der Lehre von den pathogenen Mikroorganismen, umfassend Bacterien, Pilze und Protozoën von Baumgarten. I. Jahrg. 1855. Mit 2 Holzschnitten und 1 Tafel. Braunschweig, Harald Bruhn, 1886. — Der vorliegende Jahresbericht soll in erster Linie dem praktischen Arzt in Stadt und Land Gelegenheit geben, die Entwicklung dieser neuen Disciplin zu verfolgen. Von diesem Gesichtspunkte aus ist es berechtigt, die pathogenen Bacterien von den übrigen Spaltpilzen abzuscheiden, wodurch sich freilich das Bedürfniss nach einem Jahresbericht über die Fortschritte der gesammten Spaltpilzkunde um so fühlbarer macht.

Der Vorfasser hat das Material aus dem Jahre 1885 in einer bis jetzt nicht erreichten Vollkommenheit auf 185 Seiten behandelt, wenn auch Lücken vorhanden sind, so sind diese wohl zu entschuldigen, denn die zerstreuten Arbeiten, die oft ganz unzugänglich sind, machen eine Vollständigkeit in dieser Arbeit fast unmöglich.

Nach einer Besprechung der Lehrbücher werden im zweiten Abschnitt die Originalabhandlungen kurz referirt und theilweise vom Verf. kritisirt. Die Spaltpilze werden uns in drei Abtheilungen, 1) Koccen, 2) Bacillen, 3) Spirillen, vorgeführt. Durch die unglückliche Bezeichnung der Koch'schen Cholera-Spirillen sind diese unter den Bacillen als Comma-Bacillen aufgeführt, während diese und die ähnlichen Formen doch entschieden zu den Spirillen zu rechnen sind.

Der Abschnitt 4 behandelt die Actinomycose, 5 Hyphomyceten, 6 pathogene Protozoën. In der zweiten Abtheilung werden die Saprophyten Mikroorganismen, in der dritten die allgemeinen technischen Operationen, Desinfection u. s. w. referirt.

Der Jahresbericht wird sich sowohl unter den praktischen Bacterien-Forschern, als unter den Liebhabern und Freunden dieser Wissenschaft Freunde erwerben, und ist zu wünschen, dass derselbe noch lange in der bewährten Hand des Verfassers bleibt und noch recht oft wiederkommt.

Grossneuhausen. *Marpmann.*

Die Magnesia im Dienste der Schwammvertilgung, Reinigung der Effluvien und Pflanzensäfte, der Desinfection und Beseitigung von Pilzbildungen und der Conservirung, sowie Heilung der Diphtheritis, von Dr. H. Oppermann. Bernburg, Verlag von J. Backmeister. — Unter dieser vielsagenden Ueberschrift führt der Verfasser sein patentirtes Verfahren zur Desinfection etc. vor, und sucht durch Aufzählung der Resultate von Versuchen im Kleinen wie im Grossen Anhänger seines Verfahrens resp. Abnehmer seiner Conserve-Salze zu gewinnen.

Der erste Abschnitt der 63 Octavseiten starken Brochüre handelt von der Schwammvertilgung durch eine Desinfectionslösung, welche ein gelöstes Magnesiumsalz enthält. Diese Lösung soll bitter schmecken — und mit 10 Theilen Wasser gemischt, sowohl den Hausschwamm als auch niedere Seuchenpilze zerstören. Der Erfinder blickt auf 6jährige Erfolge zurück und sagt, dass sich die Magnesia als sicheres Mittel gegen Hausschwamm etc. bewährt hat.

Im zweiten Abschnitt wird die Reinigung von Abflusswässern durch Magnesiahydrat besprochen.

Die Anwendung des Magnesiahydrats zum Reinigen und Klären von Flüssigkeiten wurde bereits im Jahre 1881 von Andreas Tschirikow empfohlen, vide Pharmaceutische Zeitung für Russland 1881, p. 390. Tschirikow liess Magnes. sulfuric.-Lösung mit Kalkmilch mischen und den Kloakenwässern zutreten. Oppermann wendet eine Magnesia-Lösung von wechselnder Zusammensetzung an, welche vor dem Eintritt in die Effluvien mit Kalkmilch gemischt wird. Es ist wohl zu beachten, dass kein Ueberschuss an Kalk verhanden sein darf, inwiefern jedoch die Zusammensetzung der Magnesia-Lösung auf den Erfolg von Einfluss sein soll, ist aus den mitgetheilten Versuchen nicht zu ersehen. Zur Reinigung von Rübensäften wurde

Magnesiumcarbonat mit Kalkmilch gemischt. In allen Fällen wirkt das Magnesiumhydrat im statu nascendi, und es ist wohl anzunehmen, dass durch diesen Umstand günstigere Resultate erreicht wurden, als bei dem schon früher versuchten Klärverfahren mit Magnesiumoxyd.

Im dritten Abschnitt bespricht Verf. die Einwirkung seiner Conservesalze auf die Erhaltung von Nahrungsmitteln. Das Conservesalz besteht aus einer 25 Proc. haltenden Salzlösung, welche vorzugsweise borsaure Magnesia enthalten soll.

Ein Gramm dieser Salzlösung soll genügen, 1 Liter Milch mehrere Tage frisch zu erhalten.

Vier Gramm auf 1 Kilo gehacktes Fleisch sollen dasselbe vor dem Verderben schützen.

Endlich wird im Abschnitt IV die Desinfection von Wohnräumen, die Beseitigung von Pilzbildungen und die Heilung der Diphtheritis kurz besprochen. Hier wird wieder eine andere Lösung benutzt, welche 20 Proc. borsaure Magnesia enthält. Diese „geruchlose, süss schmeckende, concentrirte Lösung ist farblos, wirkt nicht im geringsten ätzend und reagirt schwach alkalisch. Die Wirkung dieser Lösung ist eine ausserordentlich antiseptische".

Diese Lösung soll Alles conserviren und alle Pilze tödten. Wenn die Behauptungen sich nur theilweise als richtig erweisen, so dürfte allerdings das borsaure Magnesium ein Desinfectionsmittel sein, welches dem Sublimat mit Vortheil substituirt werden dürfte, und wäre es ein Segen, die Sublimatbehandlung eingeschränkt zu sehen.

Ueber die Darstellung des borsauren Salzes äussert sich Verf. sehr reservirt — als ob es eine Kunst wäre, die borsaure Magnesia darzustellen. Der süsse Geschmack ist sowohl der schwach alkalischen Lösung der borsauren Magnesia, als auch der Saturation der Magnesia mit Borax sowie auch der borsalycilsauren Magnesia eigen.

Durch Sättigen von 1 Theil Magnesia usta mit ca. 6 Theilen Borsäure oder von 1 Theil kohlensaurer Magnesia mit 4,5 Th. Borsäure erhält man klare Lösungen von süssem Geschmack. Die concentrirte Lösung scheidet auf Zusatz von HCl einen weissen Niederschlag von Borsäure aus. Nach einiger Zeit trübt sich die frische Lösung, es krystallisirt borsaure Magnesia aus, welche durch Chlorammon wieder gelöst werden kann. Auch durch Kochen wird die Lösung getrübt, aber durch Chlorammon wieder klar.

Eine 20 Procent haltende Lösung mit so viel Chlorammon versetzt, dass die Lösung klar bleibt, schmeckt auch noch süss und reagirt alkalisch. Aus dem vorliegenden Buche ist nicht ersichtlich, welche Lösung Verf. benutzte und ob sich der Gehalt von 20 Procent auf reine borsaure Magnesia oder auf eine Salzmischung bezieht. Ich versuchte diese Lösungen von 20 Proc. borsaurer Magnesia mit Chlorammon gegen höhere und niedere Pilze und kann nur bestätigen, dass ich recht gute Resultate zu verzeichnen hatte. Lösungen von 10 Procent hielten sich klar und wirkten wie vorige. Pilzrasen von Merulius und Polyperus wurden mit der Lösung befeuchtet, nach zwei Tagen waren die befeuchteten Stellen verfärbt und trockneten ab.

Frische Milch mit 1 pro Mille Lösung gemischt hielt sich vier Tage, nahm dann jedoch einen unangenehmen Beigeschmack an.

Verschimmelter Käse wurde in ein Tuch gewickelt, welches mit der concentrirten Lösung angefeuchtet war und zwei Tage im Keller liegen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich die Pilzrasen verflüssigt, jedoch waren an einigen Stellen frische Colonien von weisser Hefe neu entstanden. Möglich war, dass das Tuch nicht feucht genug gewesen ist.

Das kleine Buch enthält für den Preis von 1 Mk. 50 Pf. sehr viel und ist zu wünschen, dass sich die Reinigungs- und Conservirungsmittel wenigstens in einigen Fällen dauernd bewähren. Es seien daher das Buch sowie die angewandten Methoden einer allseitigen Prüfung empfohlen.

Grossneuhausen. *Marpmann.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 16. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Das Coniin und seine Synthese.

Von Dr. C. Stoehr in Kiel.

Die chemische Forschung hat sich in den letzten Decennien vorzugsweise mit der Chemie der sogenannten aromatischen Verbindungen beschäftigt, mit den Benzolderivaten. Fussend auf der glücklichen Theorie Kekulé's wurden für die Wissenschaft wie die Industrie glänzende Resultate erzielt. Erst in neuerer und neuester Zeit gewinnen die Untersuchungen immer mehr an Ausdehnung, welche jene grosse Klasse organischer Basen zum Gegenstand haben, die man als Alkaloïde zu bezeichnen pflegt. Gleichsam für ein Charakteristicum derselben hat man bislang oft die doch jedenfalls nur einstweilige Unmöglichkeit ihrer künstlichen Erzeugung gelten lassen, wie dies ja noch vor nicht viel länger als einem halben Jahrhundert für sämmtliche organische Körper der Fall gewesen. Um an den synthetischen Aufbau so complicirter chemischer Individuen, wie dies die Pflanzenbasen sind, mit Aussicht auf Erfolg herantreten zu können, bedurfte es erst umfassender, orientirender Vorarbeiten. Jene einschränkende Auffassung musste indess schon mit den künstlich erzeugten Tropeïnen Ladenburg's hinfällig werden, und der Auffassung der Alkaloïde als Pyridin- resp. Chinolinderivate liefert die rastlose Forschung unserer Zeit immer mehr Stützpunkte. Mit unanfechtbarer Gewissheit sind zur Zeit allerdings erst einige wenigst complicirte Pflanzenbasen als Derivate des Pyridins festgestellt. Der künstliche Aufbau gelang erst beim Piperidin, das durch Reduction mittelst metallischem Natrium in alkoholischer Lösung quantitativ aus Pyridin entsteht und in jüngster Zeit auch mit allergrösster Wahrscheinlichkeit beim Coniin — beide Male den Bemühungen Ladenburg's.[1]

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. XVII, S. 156 u. 388; Ber. XIX, S. 439.

Als chemisches Individuum, als Träger der Eigenschaften des Fleckschierlings, Conium maculatum L., einer in Deutschland weit verbreiteten Umbellifere, tritt das nach ihrer Mutterpflanze benannte Alkaloïd etwa seit 60 Jahren in der Litteratur auf. Die Wirkungen des Schierlings, sowohl als Gift wie als therapeutisches Mittel, kennt man seit den ältesten Zeiten. Eine wissenschaftliche Untersuchung datirt erst vom Beginn dieses Jahrhunderts. Schrader, Döbereiner, Brandes, Peschier machten damit den Anfang, wendeten indess ihr Hauptaugenmerk auf die Aschenbestandtheile der Pflanze und des Extractes. Peschier[1] erhielt durch Behandeln des Extractes mit Bittererde $^1/_2$ Gran eines „alkalischen Stoffes", den er „Coniin" nannte. A. L. Gieseke,[2] der gewöhnlich als der erste bezeichnet zu werden pflegt, welcher die Base isolirt, wurde zu seiner Untersuchung: „Ueber das wirksame Princip des Schierlings" veranlasst durch eine Preisaufgabe der philosophischen Facultät Halle vom Jahre 1824. Seine „narkotische Substanz" aber war nur ein sehr unreines Sulfat des Coniin. Dieses selbst und in relativ reinem Zustande als ölige Flüssigkeit zu isoliren, sowie als Pflanzenbase zu charakterisiren gelang erst Ph. L. Geiger[3] im Jahre 1831.

Da es nicht bei der Destillation der Pflanzentheile mit Wasser allein übergeht, sondern erst auf Zusatz von Aetzkali oder Aetzkalk, so ist es im pflanzlichen Organismus wohl an eine Säure gebunden. Peschier (s. oben) that schon einer Schierlingssäure Erwähnung, ohne dieselbe irgend näher zu charakterisiren. In neuester Zeit hat A. W. Hofmann[4] in den zur Coniindarstellung verwendeten Laugen Kaffeesäure, $C^9H^8O^4$, nachgewiesen und wäre also dies die Säure, als deren Salz die Base im Schierling vorhanden. Am reichlichsten von allen Pflanzentheilen enthalten es die nicht ganz reifen Früchte, in denen es neben Methylconiin und Conydrin (Conhydrin), $C^8H^{17}NO$ (?), sich findet. In andern Pflanzen wurde es bisher noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen. Cicutin, aus Cicuta virosa L. und Cynapin, aus Aethusa cynapium L. sind vielleicht damit identisch.

---

1) Trommsdorff's neues Journal Bd. V.

2) Archiv des Apothekervereins Bd. 20, S. 97.

3) Archiv des Apothekervereins Bd. 39, S. 230 und Magazin f. Pharmacie Bd. 35, S. 72 und 259.

4) Ber. d. deutschen chem. Ges. XVII, S. 1922.

Die Darstellungsweise ist im Grossen und Ganzen die von Geiger schon gegebene, aber dieses so gewonnene und in den Handel gelangende Coniin ist nichts weniger als eine chemisch reine und einheitliche Substanz. Neutralisirt man nämlich mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, so schwimmt auf der nunmehrigen Lösung des Chlorhydrats eine wenn auch geringe Menge eines leichten Oeles von stark aromatischem, an Terpene erinnernden Geruch, also wohl ein Kohlenwasserstoff. Durch Kochen oder Extrahiren mit Aether oder beides nach einander kann derselbe entfernt werden. Scheidet man nun wieder die Base ab mittelst Kali, trocknet über festem Kali und unterwirft das so gereinigte Produkt einer sorgfältigen und mehrmaligen fractionirten Destillation, so erhält man stets und nach jeder einzelnen Destillation in den höchstsiedenden Antheilen eine nicht unbeträchtliche, in blätterigen Krystallen sich abscheidende Menge von Conydrin, wie ich vielfach zu beobachten Gelegenheit hatte. Von beigemengtem Methylconiin trennt man das Coniin am besten mit Hülfe der Nitrosoverbindung. Man versetzt die schwefelsaure Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge von Natriumnitrit, erwärmt auf dem Wasserbade bis die Flüssigkeit klar und die gebildete, in heissem Wasser noch schwerer als in kaltem lösliche Nitrosoverbindung (das Azoconydrin Wertheim's) als gelbrothes Oel obenauf schwimmt. Dieses kann abgehoben oder mit Aether aufgenommen werden. Durch einen langsamen Strom trocknen, gasförmigen Chlorwasserstoff wird das Coniin hieraus als Chlorhydrat regenerirt und mittelst Kali die reine Base gewonnen. Diese Reinigungsmethode nimmt nicht sehr viel Zeit in Anspruch, verursacht auch keine bedeutenden Verluste an Material.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach gehört das Coniin zu den wenigen sauerstofffreien Alkaloïden, die wir kennen. Liebig,[1] der es zuerst der Elementaranalyse unterwarf, gab seine Zusammensetzung als $C^{12}H^{14}NO$, also sauerstoffhaltig und hatte der berühmte Forscher demnach jedenfalls stark wasserhaltige Base in Händen. Etwa ein Decennium nach der Darstellung von Geiger und der Analyse von Liebig unternahm Ortigosa[2] eine neue analytische Untersuchung und legte nach deren Ergebniss dem Coniin die Formel $C^8H^{16}N$ bei, also frei von Sauerstoff und der auch

1) Magazin für Pharmacie Bd. 36, S. 161.
2) Annal. d. Chem. Bd. 42, S. 313.

heute als richtig erkannten sehr nahe stehend. Er fand einen Kohlenstoffgehalt von 74,9 Proc. und 75,4 Proc., der ganz gut auch mit der jetzigen Formel übereinstimmt, die ja 75,5 Proc. verlangt. Aber er sowie alle die vor oder nach ihm das Coniin der Elementaranalyse unterwarfen, fanden zu geringen Wasserstoffgehalt. Die Ursache hierfür ist jedenfalls darin zu suchen, dass das Coniin wie verwandte Basen kleine Quantitäten Wasser sehr fest zurückhält und der Wasserstoffgehalt des Wassers ein geringerer ist als der des Coniins. War dann noch etwas Methylconiin beigemengt, so konnte leicht ein mit der heutigen Formulirung so gut übereinstimmender Gehalt an Kohlenstoff gefunden werden. Ein mit Methylconiin jedenfalls vermengtes Präparat benutzte Blyth[1] zur Analyse; er stellte die Formel $C^{8,5}H^{17}N$ (nach heutiger Schreibweise) auf, war indess der erste, welcher einen annähernd richtigen Siedepunkt der Base bestimmte. Während der Entdecker Geiger diesen zu 150° angiebt, Christison zu 188°, Ortigosa gar zu 212° C., was in Anbetracht seiner Analyse zu verwundern, findet Blyth 168°—171° C. Ebenso war er der erste, der bei der Oxydation Buttersäure constatirte, die Grünzweig später als Normalbuttersäure erkannte. Die Bildung von Buttersäure, die ja durch ihren Geruch so sehr charakterisirt, kann schon beobachtet werden, wenn man die wässerige Lösung des Sulfates oder Chlorhydrates mit überschüssiger Säure stark eindampft. Für die Constitution des Alkaloïds war damit aber nichts gegeben, wenngleich, wie wir später sehen werden, diese Thatsache Veranlassung wurde zu einem ersten Anlauf zur Synthese.

Den ersten Anhaltungspunkt bezüglich der Constitution, das Coniin als secundäres Amin aufzufassen, gab A. W. Hofmann[2] Anfang der funfziger Jahre. Er fand, dass gleich dem Leucolin (Chinolin) auch das Nicotin und Coniin krystallisirbare Produkte liefern bei ihrer Vereinigung mit Jodäthyl. v. Planta und Kekulé[3] nahmen die Untersuchung der Jodalkylverbindungen auf und erwiesen das von Hofmann nur andeutungsweise gegebene, wie auch sie Buttersäure bei der Oxydation constatirten.

---

1) Annal. d. Chem. Bd. 70, S. 73.
2) Annal. d. Chem. Bd. 79, S. 31.
3) Annal. d. Chem. Bd. 89, S. 129.

Kurz zuvor hatte Gerhardt[1] für das Coniin die Formel $C^8H^{15}N$ aufgestellt, die auch in den Liebig'schen Jahresberichten Anerkennung fand und bis vor wenigen Jahren Geltung behielt. So nahe diese Formulirungen auch der Wirklichkeit kamen, so trugen sie doch ein Haupttheil dazu bei, die richtige Auffassung der Constitution des Coniins zu verzögern. Die Aufklärung seiner chemischen Natur begann erst im laufenden Jahrzehnt, nachdem der nöthige Einblick in die Chemie der Pyridinderivate gewonnen war. Auf Grund der Gerhardt'schen Formel und auf dem Wege rein theoretischer Speculation erklärte der leider so früh verstorbene russische Chemiker A. Wischnegradsky[2] das Coniin für ein sechsfach hydrirtes Allylpyridin, gab ihm also die Constitutionsformel $C^5H^9(C^3H^5)NH$. Wischnegradsky, dessen Verdienst es ja auch bleibt, zuerst die Beziehungen der hydrirten Pyridin- und Chinolinbasen zu den Alkaloïden erkannt zu haben, war also der erste, welcher die Constitution des Coniins richtig erkannt hatte, wenn auch nicht auf experimentellen Grundlagen; denn ohne Zweifel würde er die Base als Propylverbindung aufgefasst haben, hätte ihm die richtige Formel zu Gebote gestanden. Mit dieser seiner Auffassung stand indess die zuerst von Blyth beobachtete Bildung von Buttersäure allein bei der Oxydation nicht gut im Einklang. Zur Bestätigung seiner Ansicht unternahm daher Wischnegradsky selbst Oxydationsversuche, die ihm auch, neben Fettsäure, eine stickstoffhaltige Säure lieferten, welche durch Destillation mit Kalk unter Abspaltung von Kohlensäure in Pyridin überging. Auf Grund dieses Verhaltens betrachtete er dieselbe als „Monocarbopyridinsäure“ und es wäre nur interessant zu wissen, wie er diese Oxydation ausgeführt. Denn so glatt der Uebergang aus der Pyridinreihe in die Piperidinreihe sich durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung vollzieht, ist der umgekehrte Vorgang wie hier, die Ueberführung der hydrirten Basen in die Pyridinreihe zur Zeit nur in sehr beschränktem Maasse möglich.

Bald nach Bekanntgabe dieser Ansichten Wischnegradsky's wurde endlich vor wenigen Jahren durch Hofmann[3] die Zusammensetzung des Coniins richtig ermittelt durch Analyse des Chlorhydrates und

1) Compt. rend. 1849, S. 373.
2) Ber. d. deutschen chem. Ges. XIII, S. 2316.
3) Ber. d. deutschen chem. Ges. XIV, S. 705.

Bromhydrates und in der Formel $C^8H^{17}N$ ausgedrückt. Schon diese Formel weist darauf hin, dass das Coniin wohl das höhere Homologe des Piperidins ist, deren allgemeine Formel ja $C^nH^{2n}NH$, das Coniin also zum Piperidin etwa in derselben Beziehung steht wie das Cumol zum Benzol.

Auf Grund dieser Anschauung hat Ladenburg es versucht, das Coniin synthetisch darzustellen. Früher waren hierzu schon einmal Versuche ausgegangen von Schiff,[1] für welche das Auftreten von Buttersäure bei der Oxydation bestimmend war. Seine aus Dibutyraldin erhaltene, „Paraconiin" benannte Base, konnte als tertiäre Base schon unmöglich mit dem Coniin identisch sein und die berichtigende Formeländerung des letztern hebt selbst die Möglichkeit einer Isomerie auf — sie steht zu dem Alkaloïd des Schierlings in keinerlei Beziehung, verdient also auch nicht diesen Namen.

Wollte man mit Aussicht auf Erfolg an die Synthese des Coniins gehen unter Zugrundelegung der von Wischnegradsky gegebenen Auffassung, so war zuerst ein Weg zu finden, die höheren Homologen des Pyridins zu gewinnen, eine Aufgabe, an die Ladenburg schon herangetreten war gelegentlich seiner Versuche zum Aufbau des Tropins. Aehnlich wie Hofmann zu den höheren Homologen des Anilins gelangt war, suchte Ladenburg sein Ziel zu erreichen durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Pyridin bei sehr hoher Temperatur oder was dasselbe, durch Erhitzen der Jodalkyladditionsprodukte auf circa 290—300°. In der Anilinreihe hat der durch Hofmann eingeführte Process bekanntlich umfassende technische Anwendung gefunden und auch in der Pyridinreihe bewährt er sich leidlich; ein besserer wenigstens ist zur Zeit noch nicht gefunden. Wollte man eine Gleichung aufstellen für den sich vollziehenden Process, so wäre sie:

$$C^5H^5N + C^3H^7J = \underbrace{C^5H^4(C^3H^7)N.HJ}_{\text{jodwasserstoffsaures Propylpyridin.}}$$

Aber so glatt vollzieht sich der Vorgang nicht. Es entsteht nicht allein ziemlich viel Kohle, sondern es wird auch Pyridin regenerirt und es bilden sich neben Ammoniak auch Kohlenwasserstoffe etwa nach der Gleichung:

$$6C^6H^5N + 6C^3H^7J = NH^4J + \underbrace{C^6H^5.C^3H^7}_{\text{Propylbenzol}} + \underbrace{C^3H^8}_{\text{Propan}}$$
$$+ 3C^5H^4(C^3H^7)N.HJ + 2C^5H^5N.HJ + 2C.$$

---

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. III, S. 946 und V, S. 43.

Ausserdem entstehen stets zwei Isomere neben einander, analog wie in der Benzolreihe, deren völlige Trennung grosse Schwierigkeiten bereitet. So gute und vollkommene Apparate die Grossindustrie auch besitzt für fractionirte Destillation, z. B. für Theer- und Alkoholdestillation, für kleinere Quantitäten im Laboratoriumsgebrauch sind die verschiedenen Methoden nicht sonderlich brauchbar. Am besten und praktischsten sind wohl noch die Kolben mit angeblasenen Kugelaufsätzen und kann damit nach 12 — 15 maligem sorgfältigen Durchfractioniren zwar keine völlige, aber doch eine annähernde Trennung erzielt werden.

Um also zum Coniin zu gelangen, wurde sowohl Normalpropyljodid (Ladenburg), sowie Isopropyljodid (Ladenburg und Schrader) mit Pyridin auf ca. 290° erhitzt. In beiden Fällen konnten aus dem Reactionsprodukt durch fortgesetzte fractionirte Destillation, vollständiger mit Hülfe der Platindoppelsalze, zwei Basen isolirt werden, von denen die niedriger siedende sich als zur α- (ortho) Reihe gehörig erwies, die höher siedende als zur γ- (para) Reihe.

Inzwischen war es auch A. W. Hofmann[1] gelungen, durch Wasserstoffentziehung aus dem Coniin eine bei 166—168° siedende Base zu gewinnen, die sich als propylirtes Pyridin erwies, obgleich eigentlich das Gegentheil beabsichtigt war, eine Reduction zu Octylamin, $C^8H^{19}N$, welches natürlich nur möglich unter Sprengung des hypothetischen Pyridinringes. Beim Destilliren des chlorwasserstoffsauren Salzes nämlich mit Zinkstaub wurde nicht allein kein Wasserstoff zur Reduction verbraucht, sondern es entwickelte sich, wie ein quantitativer Versuch ergab, mehr Wasserstoff als in der Chlorwasserstoffsäure des Chlorhydrates vorhanden, der also nothgedrungen aus dem Coniin stammen musste. Hofmann bezeichnete die so erhaltene, Fluorescenz zeigende Base als Conyrin. Die Analyse der freien Base wie des Platindoppelsalzes lassen dieselbe als Propylpyridin erscheinen, entstanden nach der Gleichung:

$$C^8H^{17}N = C^8H^{11}N + 6H.$$

Es ist dies eine merkwürdige Erscheinung, dass Wasserstoff entzogen wird unter Bedingungen, unter welchen man sonst gewohnt ist Reduction stattfinden zu sehen. Dass H etwa H des Coniins als Molekül entführt, wie es bei Sauerstoff in ähnlichen Fällen angenommen wird, ist hier nicht stichhaltig, da bei Anwendung von

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. XVII, S. 825.



Chlorzink an Stelle des Zinkstaubes dieselbe Wirkung erzielt wird. Der Verlauf des Processes bleibt also zunächst zweifelhaft.

Einen weiteren Abbau des Conyrins erreichte Hofmann durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat. So entstand die durch ihren Schmelzpunkt 134^0 und besonders durch das charakteristische Kupfersalz gekennzeichnete Weidel'sche Picolinsäure oder α- (ortho) Pyridincarbonsäure, als welche sie nach den Versuchen von Skraup und Cobenzl[1] über das α- und β-Naphtochinon aufzufassen ist. Das Coniin war also nach diesem Oxydationsergebniss als α-Derivat des Pyridins zu betrachten und zwar als hexahydrirtes α-Propylpyridin. Es gelang auch Hofmann, aus dem Conyrin das Coniin zu regeneriren durch Reduction mittelst concentrirter Jodwasserstoffsäure.

Während dessen war von Ladenburg eine Methode gefunden worden, die Basen der Pyridinreihe quantitativ in die der Piperidinreihe überzuführen. Beim Pyridin selbst hatte es Königs schon zuvor versucht, wenn auch mit weniger günstigem Erfolg; doch gebührt ihm das Verdienst, den Zusammenhang richtig erkannt zu haben. Ladenburg hatte mehr Glück, indem er die Reduction mit metallischem Natrium und absolutem Alkohol ausführte, eine Methode, die schon Wischnegradsky (Ber. XIII) zur Reduction seines β-Aethylpyridin angewandt. Unter bestimmten Bedingungen d. h. bei Wasserbadtemperatur verläuft der Reductionsprocess quantitativ. Diese Hydrirungsmethode fand nun auch Anwendung auf die in obiger Weise von Ladenburg erhaltenen Homologen des Pyridins. Nach den Resultaten der Untersuchungen Hofmann's musste die der α-Reihe angehörige Propylbase oder aber die Isopropylbase das Coniin darstellen. Die erhaltenen hexahydrirten Basen zeigten nun zwar mit dem Coniin grösste Aehnlichkeit in chemischer wie physiologischer Hinsicht, aber identisch damit war merkwürdigerweise keine der beiden, ebenso wenig als die γ-Basen. Wie sollte dies erklärt werden? Das nächstliegende war, dass bei der hohen Temperatur, die angewandt wurde, um die Substitution im Pyridin herbeizuführen, eine Umlagerung des Normalpropyls zu der Isopropylgruppe stattgefunden, wie dies ja auch in der Benzolreihe bei der Friedel-Craftsschen Reaction beobachtet wurde. Der Versuch bestätigte dies. Zahlreiche Derivate der beiden Basen, deren Schmelzpunkte gleich, sowie krystallographische Messungen der Platindoppelsalze und Jodcadmium-

1) Wiener Monatshefte 1884, S. 436.

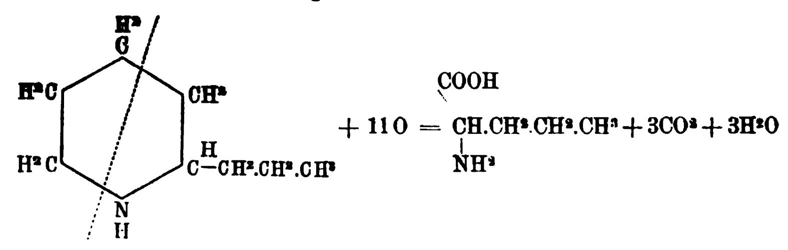
doppelsalze erwiesen ihre Identität. Die schön krystallisirenden Jodcadmiumdoppelsalze scheinen besonders charakteristisch für die α-Derivate der Piperidinreihe. Um nun diese Umlagerung zu vermeiden, versuchte es Ladenburg mit dem Pyridinallyljodid, wobei sich aber ergab, dass der auftretende Jodwasserstoff reducirend wirkt und nicht Allylpyridin entsteht, sondern die gleiche Iso-Propylbase. Es war also nicht allein Reduction eingetreten, sondern auch dieselbe Umlagerung zur Isopropylgruppe und eine Synthese auf diesem Wege daher nicht zu erreichen.

Durch dieses Missgeschick liess sich Ladenburg indessen nicht abschrecken. Eine neue Perspective mit Aussicht auf günstigen Erfolg eröffnete sich ihm in der Anwendung der Condensationsversuche, die Jacobsen und Reimer zuerst ausgeführt, mit α-Methylchinolin (Chinaldin) und Benzaldehyd unter Zuhülfenahme von Chlorzink als Wasser entziehendes Mittel. v. Miller und Spady haben in jüngster Zeit diese Reaction ausgedehnt auf gechlorten Aldehyd, auf Chloral. Wenn nun α-Methylpyridin (Picolin) in gleicher Weise sich mit gewöhnlichem Aldehyd unter Wasseraustritt condensirte, so musste auf diesem Wege eine Synthese des Coniins sich bewerkstelligen lassen. Ladenburg führte also diesen Versuch aus und fand, dass dieser Condensationsprocess in der That stattfindet, allerdings erst bei hoher Temperatur (250°), doch die Ausbeute lässt sehr zu wünschen übrig. Es wurde so eine in Wasser schwer lösliche Base erhalten, dem Conyrin Hofmann's ähnlich an Geruch, die den verhältnissmässig hohen Siedepunkt 190—195° zeigte und bei der Elementaranalyse Zahlen gab, die für das erhoffte Allylpyridin stimmen.

Die Reduction dieser Base mittelst metallischem Natrium und absolutem Alkohol lieferte ein Produkt, das mit Hülfe der Jodcadmium-Doppelverbindung gereinigt wurde, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren denselben Schmelzpunkt, 117—118°, zeigte, wie die aus Coniin dargestellte, auch bei der Analyse die dem Coniinsalz entsprechende Zusammensetzung ergab — $(C^8H^{17}N.HJ)^2CdJ^2$. Der Siedepunkt der freien Basen stimmt auch mit dem des Coniins ziemlich überein; er wurde bei 166—170° gefunden. Sie bildet dieselbe Nitrosoverbindung und das hieraus gewonnene Chlorhydrat zeigt den Schmelzpunkt des Coniinchlorhydrates. Ist die Reaction nun wirklich in der zu erwartenden Weise vor sich gegangen, also nach der Gleichung: $C^5H^4N.CH^3 + CHO.CH^3 = C^5H^4N.CH:CH.CH^3 + H^2O$,

was kaum zu bezweifeln, so ist die Synthese des Coniins als gelungen zu betrachten und ist dies der erste künstliche Aufbau eines natürlich vorkommenden Alkaloïds, da ja das niedere Homologe, das Piperidin, genau genommen doch erst ein Spaltprodukt eines solchen, des Piperin.[1]

Der durch Hofmann auf analytischem Wege gegebenen Auffassung des Coniins als α- (ortho) Normalpropyl- oder Isopropylpyridin wurde in jüngster Zeit auch auf demselben Wege eine engere Grenze gezogen, die Frage zu Gunsten der Normalpropylverbindung entschieden. J. Baum[2] hat nämlich bei der Oxydation von Benzoylconiin neben andern Produkten auch die von Lipp aus Normalbutylaldehyd mit Cyanwasserstoff und Salzsäure dargestellte α-Amidovaleriansäure constatirt. Will man nun nicht seine Zuflucht nehmen zu den eingreifendsten Atomverschiebungen, so ist dieses Oxydationsprodukt doch nur denkbar, wenn Coniin die normale Propylgruppe enthält. In einer Gleichung verläuft dieser Process



und drückt also vorstehende Formel die Constitution des Coniins im Sinne der sogenannten Strukturchemie aus.

---

1) Ueber das Verhalten dieser synthetischen Base gegen polarisirtes Licht stehen die Versuche noch aus. Sollte sie sich aber auch vorläufig inactiv erweisen, so ist dies weniger von Belang; denn ist sie ein propylirtes Piperidin der α-Reihe und von dem α-Isopropylpiperidin verschieden, wie dies ja in der That der Fall, so ist nach unseren derzeitigen theoretischen Anschauungen ein anderes als die chemische Identität mit Coniin nicht wohl denkbar, höchstens könnte eine physikalische Isomerie vorliegen. Das chemische Verhalten der Base selbst ebenso wenig wie das physikalische ist hier allein Ausschlag gebend, da ja auch das α-Isopropylpiperidin mit dem Coniin die grösste Aehnlichkeit zeigt. Nur die Siedepunkte, Schmelzpunkte und krystallographischen Messungen zahlreicher Derivate, auch des mittelst Zinkstaub aus der synthetischen Base darzustellenden Propylpyridin (Conyrin) können jeden noch etwa bestehenden Zweifel beseitigen.

Neueste Versuche Ladenburg's haben jedoch das aus Picolin dargestellte Coniin in eine rechtsdrehende und linksdrehende Modification gespalten.

2) Ber. d. deutschen chem. Ges. 19, S. 500.

Ueber die Verbindungen des Coniins mit Säuren, die Salze, ist noch zu erwähnen, dass dieselben, sofern sie aus reinem Material dargestellt sind, entgegen sonstigen Behauptungen recht beständige Körper sind. Während die Pyridinbasen mit Mineralsäuren nur schwer krystallisirbare Salze liefern und beim Kochen wie schon beim Abdampfen selbst saurer Lösungen aus ihrer Verbindung mit der Säure sich frei machen und verdunsten, also nicht als starke Basen bezeichnet werden können, wie dies gewöhnlich geschieht, sind im Gegensatze hierzu die hydrirten Pyridinbasen, zu welchen ja das Coniin gehört, in ihrer basischen Natur so ausgeprägt, dass sie auch mit schwächeren Säuren wohl charakterisirte und beständige Salze bilden. Neben dem Chlorhydrat ist es das Bromhydrat, das besonders in England officinelle Verwendung fand, und das Jodhydrat, sowie das Bitartrat, die schön krystallisiren. Besonders charakteristisch erscheint das Doppelsalz des Jodhydrates mit Jodcadmium, sowie die Löslichkeit des Platindoppelsalzes auch in Alkohol.

Die Homologie des Coniins mit dem Piperidin ist auch im physiologischen und toxicologischen Verhalten unverkennbar. Auf den ersten Blick freilich will das kaum erscheinen, aber der zu Tage tretende Unterschied ist doch nur eine Folge weniger der Verschiedenheit der Wirkungsweise als vielmehr der Wirkungssphäre. Das Angriffsobjekt ist beiden gemeinsam — das Nervensystem. Beide wirken paralysirend — das Piperidin hauptsächlich auf die sensible Sphäre des Nervengebietes und dadurch Anästhesie hervorbringend ähnlich Chloroform, Aether oder Alkohol, das Coniin auf die motorischen Nerven, die sensible Sphäre ziemlich oder völlig intact lassend.

Es giebt wohl kaum eine Pflanzenbase, die so mannigfach ins Bereich wissenschaftlicher Forschung gezogen wurde hinsichtlich ihrer Wirkung auf den menschlich-thierischen Organismus wie das Alkaloïd des Schierlings, aber auch wohl keine, über welche die Angaben so widersprechend lauten. Ob es identisch ist mit dem Staatsgift der Athener, dem *κώνειον*, welchem ein Phokion, ein Sokrates zum Opfer fielen — dem cicuta der Römer, mag dahingestellt bleiben; für gewöhnlich wird dies ja angenommen und hat auch einen grossen Grad von Wahrscheinlichkeit für sich. Die erwähnten Widersprüche wenigstens — falls jemand dies etwa auch zur Ent-

scheidung der Frage beibringen wollte — finden sich schon in den Ueberlieferungen griechischer und römischer Autoren und in den letzten sechs Decennien, seit denen das Alkaloïd isolirt und als solches bei den Untersuchungen in Verwendung kam, haben sich die Widersprüche in den Angaben nur wiederholt, trotz der so charakteristischen und auffallenden Symptome. Es dürften sich ohne Mühe ein Dutzend verschiedenartiger Ansichten aufstellen und für jede auch einige oder zahlreiche Autoren ins Feld führen lassen.

Uebereinstimmung herrscht über die toxische Wirkung für alle Thierklassen, wie über Fehlen cumulativer Wirkung; im Gegentheil erweist sich die Empfänglichkeit nach öfterem Gebrauch abgeschwächt und kann dann die Einzelgabe bei vorsichtiger successiver Steigerung verdrei- ja vervierfacht werden. Auch die Paralyse der motorischen Nerven, die durch Lähmung der Extremitäten so in die Augen fallend wird, findet allseitig Bestätigung. Dagegen haben einige das Auftreten von Krämpfen während der Intoxication als nicht wesentlich bezeichnet oder gar nicht beobachtet, andere durch künstliche Respiration hintangehalten oder aber auch secundäre Erscheinung, als Erstickungskrämpfe gedeutet. Gleich vielseitig ist die Deutung der Coniinwirkung, ob Rückenmark, Gehirn, Medulla oblong., intramuskuläre Nervenendigungen der peripheren Körpertheile oder mehrere dieser Angriffsobjekte zunächst oder später gelähmt werden, ob erst deren Erregung statthabe und dann Paralyse erfolge. Woher kommen nun diese Unklarheiten und Widersprüche bei einer so grossen Zahl von Beobachtern? Es kann doch nur an der Verschiedenheit in der Ausführung der Versuche liegen oder des hierzu benutzten Materials. Einmal wurde auf den Bromgehalt des oft in Anwendung gebrachten bromwasserstoffsauren Salzes hingewiesen, das über ein Drittel seines Gewichtes an Brom enthält, also eine Bromwirkung nicht ausgeschlossen erscheint. Aber einen ungleich grösseren, einen Hauptantheil trifft auch die Unreinheit der Präparate, die zur Verwendung gelangten und von denen kaum eines auf chemische Reinheit Anspruch erheben kann. Zweifelsohne ist dies eine Hauptursache, die vielleicht um so mehr in Betracht kommt, als die zur Intoxication nöthige Menge eine so geringe ist, nicht in minderem Grade aber auch fällt der Umstand ins Gewicht, dass bei nicht vorsichtig abgestuften Gaben die rasch auftretende Paralyse alle andern Symptome verdeckt. Beachtung verdienen daher die in letzter Zeit von C. Hadenfeldt (dessen Dissertation 1886) unter Anleitung von

Prof. Falck erneuerten Versuche mit ziemlich reinem Coniinpräparat, das wenigstens mittelst der Nitrosoverbindung gereinigt war. Diese Untersuchungen ergaben mit aller Bestimmtheit, dass die auftretenden Krämpfe, der Strychninwirkung nicht unähnliche Zitterkrämpfe und gleich diesen an jungen Thieren besonders zur Geltung kommend, für das Coniin wesentlich sind, dass sie bei vorsichtiger Abstufung der Dosen stets auftreten und auch durch Einleiten der künstlichen Respiration nicht hintanzuhalten sind, aber durch weitere Gaben sofort cessiren. Demnach erscheint der Schluss der Beobachter gerechtfertigt, dass wohl anfangs die Nervencentren erregt werden durch das Coniin und dann erst Lähmung der Nervenendapparate erfolgt, vielleicht auch der Centralorgane. Nicht alterirt aber wird die seitherige Annahme, dass die heftigen Convulsionen, welche bei letalem Ausgang so vielfach unmittelbar vor dem Ende beobachtet wurden, Erstickungskrämpfe seien. Der anfänglich erhöhten Respirationsfrequenz folgt bald ein beträchtliches Sinken bis zur völligen Paralyse der Respirationsmuskeln, bis zum Tode durch Asphyxie.

Mittheilung aus dem Pharmaceutischen Institute der Universität Strassburg.

Ueber das Verhalten des Morphins gegen Kaliumchromate.

Von Franz Ditzler aus Wasa, Finland.

Die Methoden zur Bestimmung des Morphins im Opium sind wohl alle mit Mängeln behaftet und auch unbequem,[1] weil sie eine längere Zeit in Anspruch nehmen; ich übernahm daher von Herrn Professor Dr. Flückiger den Auftrag, das Verhalten des Morphins zu den Chromaten des Kaliums zu untersuchen.

Nach einigen im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten[2] geben dieselben mit Lösungen des Strychnins und des Brucins sehr schwer lösliche Niederschläge, so dass es nahe lag, auch das Morphin in dieser Richtung zu vergleichen, um zu erfahren, ob sich ein Chromat dieses Alcaloïdes vielleicht zur quantitativen Bestimmung

---

1) Vergl. Archiv der Pharmacie 223 (1885), 254.

2) Archiv der Pharmacie, Band 224 (1886), 105.

desselben eignen könnte. Hiergegen liess sich wohl einwenden, dass das Morphin als sehr oxydirbarer Körper durch die obwohl gebundene Chromsäure angegriffen werden könnte. Diese Befürchtung wurde, wie sich später herausgestellt hat, bestätigt.

An die Darstellung von dichromsaurem Morphin war nicht zu denken, denn bei Zusatz der Lösung des Dichromates zu einer Morphinlösung zeigt sich zuerst eine rothbraune Färbung und bald nachher ein eben solcher Niederschlag, augenscheinlich ein Oxydationsproduct.

Zunächst vermischte ich eine Lösung eines neutralen Morphinsalzes mit neutralem chromsaurem Kalium. Anfangs war an der Flüssigkeit nichts anderes wahrzunehmen, als dass die hellgelbe Farbe in braunroth überging. Aber nach etwa einer Viertelstunde hatte sich aus der nunmehr dunkeln Flüssigkeit ein grauweisser, krystallinischer Niederschlag abgesetzt, der gesammelt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Unter dem Mikroskope zeigte das Pulver glänzende Prismen. Sie entsprachen jedenfalls nur einem Bruchtheile des aufgelösten Morphins. In Weingeist gelöst und dem freiwilligen Verdampfen überlassen, gab das Pulver weisse Nadeln, welche auf dem Platinbleche verbrannten, ohne einen Rückstand zu liefern; sie zeigten gegen Jodsäure und Eisenchlorid wie gegen andere Reagentien und Lösungsmittel alle Eigenschaften des Morphins.

Unter den Erkennungsproben, welche ich anstellte, möge auch der Titrirmethode von Léger im „Journal de Pharmacie et de Chimie" XI. (1885) 425, gedacht werden, wie sie sich mir bei mehreren Alkaloïdsalzen sehr sicher und empfehlenswerth erwiesen hat. Dieselbe beruht darauf, dass das Phenolphtaleïn nicht von Alkaloïden geröthet wird,[1] so dass also Normalkali erst dann auf den Indicator wirkt, wenn das Alkaloïd vollständig in Freiheit gesetzt ist. (Professor Flückiger hat nachgewiesen, dass Atropin, auch Homatropin und Hyoscyamin auf Phenolphtaleïn reagiren.)[2] Ich habe z. B. aus jenem Niederschlage schwefelsaures Morphin $(C^{17}H^{19}NO^{3})^{2}H^{2}SO^{4} + 5H^{2}O$ dargestellt; 0,515 g desselben löste ich in 25 ccm Wasser auf und gab einige Tropfen Phenolphtaleïn (0,318 g in 50 ccm Weingeist mit 50 ccm Wasser verdünnt) dazu. Die gebundene Schwefel-

1) Flückiger, Archiv der Pharm. 222 (1884), 605.
2) Pharmaceutical Journal XVI (London, 1886), 601.

säure wurde mit Zehntelnormal-Kali zurücktitrirt, wozu 13,7 ccm verbraucht wurden; also:

$$\frac{100\,(13{,}7 \times 0{,}0049)}{0{,}515},$$ woraus 13,03 Procent Schwefelsäure

$(C^{17}H^{19}NO^{3})^{2}$	570	75,198
$H^{2}SO^{4}$	98	12,928
$5H^{2}O$	90	11,874
	758	100,000.

Dass Morphin aus seinen Salzlösungen von dem neutralen Kaliumchromat abgeschieden wird, unterliegt keinem Zweifel, so unwahrscheinlich es auch auf den ersten Blick scheinen mag. Bedenkt man aber, dass das Kaliumchromat $CrO^{4}K^{2}$ auf Lackmus- (nicht aber auf Phenolphtaleïn-) Papier alkalisch reagirt, so ist es begreiflich, dass Morphin durch jenes Salz freigemacht und ausgefällt wird.

Wahrscheinlich wird überhaupt die Mehrzahl der Alcaloïde aus den verdünnten wässerigen Lösungen ihrer Salze durch das neutrale Kaliumchromat in Freiheit gesetzt, wenigstens habe ich dieses bei den Salzen des Strychnins, Brucins und Chinins bestätigt gefunden. — Dass auch der Borax so wirkt, versteht sich von selbst. [1]

Die Flüssigkeit, welche man von dem durch neutrales Kaliumchromat gefällten Morphin abfiltrirt, wird zusehends dunkler und dunkler und setzt allmählich einen Niederschlag ab, der jetzt im Gegensatze zu dem anfänglich erhaltenen Morphin rothbraune Farbe annimmt, ganz ähnlich der Fällung, welche durch das Dichromat $Cr^{2}O^{7}K^{2}$ erzeugt wird. Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100° mit Weingeist ausgekocht. Das schwach röthliche Filtrat gab bei der freiwilligen Verdunstung Krystalle, die sich bei weiterer Behandlung als Morphin erwiesen.

Der im Weingeist unlösliche rothbraune Theil hinterliess, auf dem Platinbleche verbrannt, einen hellgrünen Rückstand von Chromoxyd.

Die braunrothe organische Substanz löste sich in Ammoniak mit unveränderter Farbe, wurde aber von Chloroform, Aether, Benzol oder Schwefelkohlenstoff nicht aufgenommen.

1) M. Hoffmann, Pharm. Zeitung 1886, 30.

Nach J. Otto[1] wird das Morphin mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° erhitzt, um das Morphin in Apomorphin überzuführen und nachher ein Körnchen Kaliumdichromat zugefügt, um die für Morphin charakteristische braune Färbung hervorzurufen. Verdünnt man dann die braunrothe Flüssigkeit mit 4 Theilen Wasser und neutralisirt sie beinahe mit Ammoniak, so entsteht eine missfarbige gelbe Färbung, welche beim Uebersättigen mit Ammoniak braunroth wird, ohne einen bemerkenswerthen Niederschlag abzusetzen (J. Erdmann).[2]

Aus meinen Beobachtungen geht hervor, dass diese Reaction in den Salzlösungen des Morphins mit den beiden Chromaten des Kaliums ohne Zusatz von Schwefelsäure hervorgerufen werden kann. Bei Anwendung des Dichromates tritt dieselbe beinahe augenblicklich ein, auf Zusatz von neutralem Chromat erst nach 10 Minuten, in beiden Fällen rascher beim Erwärmen. Es ist aber allerdings zu bemerken, dass die Reaction bei Gegenwart freier Schwefelsäure empfindlicher ist.

Wie bereits erwähnt, war in dem rothbraunen Niederschlage, welcher mit Weingeist ausgekocht wurde, noch unverändertes Morphin vorhanden. Dass nicht alles in das rothbraune Product übergegangen war, lässt sich dadurch erklären, dass die gleichzeitig freigewordene Schwefelsäure des Morphins nicht eine genügende Menge Chromsäure aus dem Kaliumchromat für die Oxydation desselben frei zu machen vermag.

Nach allen diesen Beobachtungen wurde es versucht, das Morphinchromat durch Fällung mit entsprechenden Mengen der betreffenden Salze in sehr verdünnten Lösungen darzustellen, aber mit demselben Resultate — es wurde immer wieder Morphin gefällt. Obwohl es demnach sehr zweifelhaft erschien, ein Morphinchromat erhalten zu können, wurden doch mehrere Morphinsalzlösungen in verschiedenen Concentrationen mit sowohl gesättigten als sehr verdünnten neutralen Kaliumchromatlösungen gefällt, bald entstand aber Morphin, bald Morphinchromat, ohne dass sich ein bestimmtes Verfahren einhalten liess. Es kann keine Vorschrift für die Ausfällung des Morphins oder für die Herstellung des Morphinchromates ange-

---

1) R. Otto, Anleitung zur Ausmittelung der Gifte, VI. Aufl. (1883), 52.
2) Liebig's Annalen CXX (1861), 188 und CXXII, 360. — Gmelin-Kraut, Organ. Chemie IV (1866), 1337.

geben werden; das einzige, was gesagt werden mag, ist: dass vorzugsweise Morphin gefällt wird, wenn die Morphinlösung mit einem Überschusse einer Lösung von CrO^4K^2 geschüttelt wird, Morphinchromat dagegen, wenn nur sehr kleine Mengen der Kaliumchromatlösung allmählich zu der Morphinlösung gegeben werden. In Betreff des Morphinsalzes will ich trotzdem folgendes erwähnen. Es lagert sich fest an die Wandung des Gefässes in Form hellgelber Nadeln, so dass das vorher niedergefallene Morphin, welches in der Lösung suspendirt war, leicht abgespült werden kann. Nach dem Trocknen der Krystalle über Schwefelsäure wurde eine Verbrennung gemacht, die einen Chromoxydrückstand gab, welcher der Formel des neutralen chromsauren Morphins $(C^{17}H^{19}NO^3)^2H^2CrO^4$ genau entsprach.

$(C^{17}H^{19}NO^3)^2$	570	82,848
H^2CrO^4	118	17,152
	688	100,000.

17,152 Chromsäure CrO^4H^2 = 11,05 Chromoxyd Cr^2O^3.

317 g meines Salzes lieferten 0,035 Chromoxyd, entsprechend 11,04 Procent.

Am Licht sowie im Dunkeln bei Wasserbad-Temperatur erleidet das Salz wenigstens eine oberflächliche Zersetzung, denn die hellgelbe Farbe wird dunkel graugelb.

Obwohl das Morphinchromat den vorliegenden Beobachtungen zufolge nicht zur Bestimmung des Alkaloïdes dienen kann, schienen mir meine Erfahrungen doch der Mittheilung nicht unwerth.

Ueber schwarze Pilzwucherungen in officinellen Flüssigkeiten und über eine neue Hefen-Species „Saccharomyces niger“.

Von G. Marpmann, Apotheker in Grossneuhausen.

Jeder mikroskopirende Apotheker hat gewiss einmal irgend eine schwarze Wucherung in seinen Säften oder in anderen Flüssigkeiten, z. B. Liq. ammon. und Kali acet., Liq. Kali arsenicos. u. s. w. gefunden und unter dem Mikroskop betrachtet. Die meisten Beobachter werden aus dem Gewirr von Pilzhypfen, Conidien und Sprosszellen nicht ganz klar geworden sein, denn neben specifischen Pilzformen findet man unter diesen Gebilden vielfach unreife Zustände von

Pilzen, welche in diesem Entwicklungsstadium botanisch nicht zu bestimmen sind.

Die Zahl der Pilzarten, welche in Flüssigkeiten und in Luft lebend, sich durch Anpassung an das Nährsubstrat in ihrer Form ändern, ist eine ziemlich grosse. Man hat solchen Entwicklungsstadien verschiedene Namen gegeben, und habe ich diese Namen für einige Formen, z. B. Dematium, beibehalten, weil für dieselben bis jetzt nicht die entsprechende zugehörende Pilzspecies entdeckt worden ist.

Einzelne Pilze entwickeln sich in Flüssigkeiten normal, andere treiben abnorme Hyphen oder nehmen einen hefeartigen Charakter an. Zu den lefzteren gehören Arten von vielen höheren Pilzen, Mucorineen, Tremellineen, Ustilagineen und vielleicht Exoborsidium, Fumego und Pleospora — vielleicht noch mehrere.

Die in Flüssigkeiten gefundenen schwarzen Hyphen sind öfter als „Algen“ beschrieben, die runden und länglichen schwarzen Zellen als Rhizopus niger seu Mucor stolonifer bezeichnet. Vieles ist bei dieser Erscheinung noch unklar.

Eine Untersuchung der Schleimflechten, die in den Flüssigkeiten schwimmen oder sich an der Gefässwandung abgesetzt haben, gewinnt erst dann Zweck und Werth, wenn man die Masse auf einen trocknen Nährboden überträgt und in Luft cultivirt. Zu den Culturen eignen sich Scheiben von Brod, von frischem oder gekochtem Obst oder Gemüse, dann Zwetschenmus etc.

Da die meisten Pilze rasch wachsen, so ist eine Sterilisation des Nährbodens nicht immer nöthig, wenn jedoch die Pilze langsam wachsen, so ist eine sterilisirte Nährgelatine vorzuziehen.

Auf diesen Nährsubstraten kann man sämmtliche Species der Zygomyceten, also der Schimmelpilze, ziehen.

(Wenn ich bei der Besprechung dieser Pilze von den schwarzen Wucherungen ausging, so bezieht sich alles über Untersuchung und Cultur Gesagte selbstverständlich auch auf anders gefärbte Organismen.)

Einige Pilze ziehen einen schwach sauren — andere einen schwach alkalischen Nährboden vor und hat man danach die Aussaaten so einzurichten, dass gleichzeitig verschiedene Substrate mit der Probe geimpft werden.

Wie nun Brefeld gefunden hat, nehmen manche Species aus den Familien Ustilago und Tremella in Flüssigkeiten einen sprosspilzartigen Charakter an. Diese Pilzfamilien wachsen jedoch nicht

auf künstlichen Substraten. Die Tremellineen bewohnen abgestorbene Baumzweige, die Ustilagineen wuchern in lebenden höheren Pflanzen. Aus dem Mycel kann man diese Pilze nicht bestimmen; und die Sporen, also die reifen Pilzformen entwickeln sich nur auf den wenigen Pflanzen, welche von dem Pilz in der freien Natur aufgesucht werden.

Eine Aussaat von Tremellineen-Mycel auf feuchtes Holz hat selten positives Resultat, weil es schwierig ist, jede fremde Infection von dem Versuchsobjecte fern zu halten, und ebenso schwierig ist, eine reine Aussaatform zu erlangen, denn solche Mycelien gelangen auf festen Gelatine-Culturplatten nicht immer zur Entwicklung. Möglich dürfte es wohl sein, die Gelatine mit Sägemehl zu mischen, zu sterilisiren und auf diesem Nährboden die reife Tremellaform zu erziehen, ebenso auch die Entwicklung der Tremella weiter zu beobachten, da bekanntlich die Tremellineen Entwicklungsstadien von höheren Pilzen — vielleicht Ascomyceten — sind resp. sein sollen.

Die Ustilagineen sind sehr verbreitet und kommen auf Pflanzen aus den verschiedensten Familien vor. Am meisten heimgesucht werden die Ranunculaceen, Compositen, Polygoneen, Liliaceen, Cyperaceen und die Gramineen. Hier ist es mühsam, die Pflanze zu finden, welche der Ustilago-Hefe einen Nährboden zur Entwicklung bietet. Man muss bei dieser letzteren Untersuchung viel Geduld besitzen, um Erfolg zu haben.

Es sind circa 20 Jahre her, seit Tulasne die Zugehörigkeit von Cledosporium, Cylindrospora, Dematium, Fusidium, Fusisporium, Oidium, Torula und anderen zu Ascomyceten nachgewiesen hat. Aber trotzdem seit der Zeit in diesen Familien viel gearbeitet wurde, so ist doch heute noch Vieles in Dunkel gehüllt. Daher ist es nicht möglich, die besprochenen schwarzen Pilzwucherungen sofort zu bestimmen; in den meisten Fällen muss man sich damit begnügen, zu erklären, dass diese Wucherungen eben nur Entwicklungszustände — Metamorphosen — höherer Pilze sind. Es schien mir jedoch wichtig, auf diese Thatsachen aufmerksam zu machen und den Weg anzugeben, auf dem man eine specielle Bestimmung ausführen kann. In Folgendem beabsichtige ich einige Versuche über eine neue Species aus der Familie der Saccharomyceten zu beschreiben.

Die Saccharomyceten sind erst in den letzten Jahren durch Untersuchungen von de Bary, Brefeld und Hausen als eine distincte Pilzfamilie bekannt geworden, da erst durch diese Forscher die

Sporenbildung beschrieben wurde, nach welcher die Familie zu den Ascomyceten gehört.

Wenn man irgend welche Versuche auf entwicklungsfähige Keime mittelst Plattenculturen macht, so findet man fast immer neben Spalt- und Schimmelpilzen reine Hefe-Colonien. Bei Luft-, Wasser- und Milch-Untersuchungen fehlen letztere fast nie. Durch diese Plattenculturen hat sich gezeigt, dass neben den bekannten Hefen noch viele bis dato nicht beschriebenen Hefeformen vorkommen, welche durch die Art der Sporenbildung als reine Hefen — also nicht als die oben erwähnten Entwicklungsstadien höherer Pilze betrachtet werden müssen. Diese Colonien kennzeichnen sich durch das Aeussere des Culturpunktes. Man findet milchweisse, porzellanweisse glänzende, wachsartige neben gelben — rothen — und rosa gefärbten Colonien. Eine schwarze Form ist meines Wissens bis jetzt nicht beschrieben.

Diese neue Hefe, Saccharomyces niger, wächst sehr langsam — sowohl auf Gelatine als in Nährlösungen. Ich fand dieselbe im Juni vorigen Jahres gelegentlich der hier bereits erwähnten Milchuntersuchungen in Göttingen.

Dadurch, dass die Platten mit Nährgelatine vor Ueberwucherung schnell wachsender Pilze geschützt und 10 Tage und länger in der feuchten Kammer beobachtet wurden, kamen einige neue, langsam wachsende Colonien zur Entwicklung. Ende Mai wurden Plattenculturen mit einer Milch aus dem Dorfe Weende bei Göttingen angelegt. Im Juni nach Verlauf von 10 bis 11 Tagen traten die ersten schwarzen Punkte auf, welche aus runden bis etwas länglichen Zellen bestanden. Diese wurden rein cultivirt und haben sich bis heute — Mitte Juli 1886 — rein erhalten.

Die Zellen haben einen Durchmesser von 1,5 bis 3 mm, sind bräunlich gefärbt, bilden auf Milchserum-Gelatine Sporen, welche zu 3 bis 4 in einer grösseren, schwach ovalen Zelle liegen. Die vegetative Vermehrung geschieht durch Sprossung. In Nährlösungen mit Milchzucker, Traubenzucker und mit Rohrzucker entwickelt sich der Pilz sehr langsam und bildet in den Flüssigkeiten einen schwarzen Bodensatz, der nach der Impfung erst in circa 14 Tagen deutlich sichtbar wird.

Auf der Nährgelatine erscheint anfangs ein schwarzes Pünktchen, welches sich in vier Wochen deutlich auf der Oberfläche mit sammetschwarzer Farbe ausbreitet. Die obere Gelatineschicht färbt

sich dunkelbraun, die entfernteren Schichten sind hellbraun bis gelb gefärbt.

Während der einjährigen Beobachtungszeit ist die Form der Pilzzellen constant geblieben und ist besonders zu bemerken, dass der Pilz weder auf festem Nährboden noch in Nährlösungen zu Fäden auswächst.

Zur Cultur in Flüssigkeit wurden 1) Pasteur'sche Lösung mit Traubenzucker, 2) Cohn'sche Lösung mit Milchzucker, 3) Milchserum benutzt.

Zu besonderen Gährversuchen wurden Glaskölbchen von 50 ccm Inhalt zu zwei Drittel mit den Lösungen gefüllt, mittelst luftdicht schliessendem Kork eine Glasröhre von 1 Meter Länge eingesetzt, so dass die untere Oeffnung den Boden des Gefässes berührte, die obere Oeffnung wurde mit sterilisirter Watte fest verschlossen.

Diese Apparate wurden im Dampfstrome sterilisirt, 10 Tage stehen gelassen — und dann mit den Pilzen geimpft.

Eine Gährung, verbunden mit Gasentwicklung hätte sich durch das Emporsteigen der Flüssigkeit in dem Steigerohr bemerkbar gemacht, aber davon war nach Verlauf mehrerer Wochen nichts zu bemerken. In einem anderen Versuch wurden 5 Liter Milch derselben Prüfung unterworfen, aber auch hier war keine Gasentwicklung zu bemerken. Es geht demnach aus diesen Versuchen hervor, dass die schwarze Hefe keine Gasentwicklung in den Zuckerlösungen bewirkt

Die Destillate wurden auf Alkohol untersucht, mit Jodlösung und Kalilauge; nur die Destillate von der Traubenzucker-Lösung ergaben Jodoform-Reaction. Da aber neben Alkohol auch manche andere Verbindungen diese Reaction geben, so konnte durch dieselbe noch nicht festgestellt werden, dass in den Versuchen wirklich Alkohol gebildet wurde; die fehlende CO^2-Entwicklung schliesst diese Bildung wohl aus, zur Anstellung anderer Reactionen reichte die gebildete Menge nicht aus.

Uebrigens spielt die schwarze Hefe allein aus dem Grunde keine besondere Rolle als Gährungspilz in der Natur, weil die Entwicklung des Pilzes eine so langsame ist, dass in der freien Natur die Colonien stets durch schneller wachsende Pilze überwuchert werden müssen.

Da der Pilz in der Milch trotzdem in ziemlicher Menge vorhanden war, so konnte derselbe vielleicht einen pathogenen Charakter

besitzen und aus krankhaften Wucherungen bei einer Kuh in die Milch gelangt sein.

Es wurden behufs Feststellung des pathogenen Charakters gesunde Mäuse mit dem Pilz theils gefüttert, theils geimpft, mit folgendem Resultat. Vier Mäuse wurden Morgens mit Milch gefüttert, welche mit der schwarzen Hefe vermischt war. Nach Verlauf von 3 Wochen hatten sich die Thiere nicht verändert, eine Maus wurde getödtet und zeigte keine pathogenen Veränderungen. Es wurden auch mikroskopisch weder in Gewebe und Blut, noch in den Drüsen Pilzelemente nachgewiesen, welche mit der Hefe identisch sein konnten. Die drei anderen Mäuse wurden mit der Reincultur des Pilzes an der Schwanzwurzel geimpft. An der Impfstelle bildete sich eine kleine Geschwulst, welche nach drei Tagen verschwand und keine besonderen Merkmale hinterliess. Die Thiere blieben nach der Infection vollständig gesund und wurden nach drei Wochen zu anderen Versuchen benutzt.

Ich nehme an, dass dieser Pilz spontan auf Früchten oder Vegetabilien vorkommt und zufälliger Weise in die Milch gelangt ist. Meine Versuche, welche sich auf die Aussaat der Reincultur auf junge Aepfel, Pflaumen, auf Gräser und Klee erstreckten, haben mir bis jetzt kein Resultat ergeben.

Trotzdem ich seit Jahresfrist die schwarzen Wucherungen in Flüssigkeiten und auf festen Substraten eifrig untersuchte, um die schwarze Hefe wieder zu finden, so ist es mir nicht geglückt, und hätte ich nicht die Beweise in meinem Reagensgläschen, dann möchte die schwarze Hefe überhaupt auf Täuschung beruhen.

Es sei noch bemerkt, dass die verkäufliche Presshefe bisweilen eine grauschwarze Farbe zeigt, eine Erscheinung, die den Hefefabrikanten sehr lästig ist. Diese Verfärbung hat sich mir bei einer Untersuchung nicht mit schwarzer Hefe zusammengehörend ergeben. Eine Probe wurde zur Anlage von Culturplatten benutzt — und ergab nach längerer Zeit keine Colonien von Saccharomyces niger.

Zur Prüfung von Pix liquida Ph. Germ. II.

Von Dr. W. Stromeyer.

Bei der Ausführung der von der Pharm. Germ. II für den Holztheer aufgestellten Prüfungen gelangte ich zu einigen Resultaten, welche mir eine Aenderung des bezüglichen Textes und gleichzeitig eine grössere Präcisirung bei den einzelnen Prüfungen nothwendig erscheinen lassen. Um so mehr möchte ich dieses empfehlen, da die jetzige Pharmakopöe sich entschieden für den Fichtenholztheer ausgesprochen hat, während die erste Ausgabe neben jenem noch den Buchenholztheer zuliess. Es ist ja allerdings wohl schwer, bei solchem verschiedenartig ausfallenden und in seiner Zusammensetzung schwankenden Produkt genaue und in allen Fällen maassgebende Unterschiede aufzustellen. Aber gerade deshalb sollte man es nicht versäumen, die Mengenverhältnisse des zu prüfenden Gegenstandes und diejenigen des zuzusetzenden Reagens genau festzustellen. Hat man es bei den meisten anderen Artikeln schon gethan, warum denn nicht auch hier?

Was soll man z. B. nach der Ph. Germ. unter „sehr verdünnte" Eisenchloridlösung verstehen?! Der Grad der Verdünnung hätte wohl etwas näher bestimmt werden können, zumal es sich um eine nur vorübergehende (!) Färbung handelt, welche zu sehen bei nicht genügender Verdünnung selbst einem geübten Auge schwer fallen dürfte.

Ebenso ist es doch gewiss nicht einerlei, ob man das Theerwasser für sich oder verdünnt in Anwendung bringt.

Was nun die von der Pharmakopöe angegebenen Farbenreactionen selbst betrifft, so unterscheiden sich Fichtenholz- und Buchenholztheer in der Hinsicht meinen Versuchen nach nur in sehr geringem Maasse. Ich glaube wenigstens hierbei zwei echte Produkte in den Händen gehabt zu haben, da ich keinen Grund habe, an der Versicherung des betreffenden Drogenhauses zu zweifeln.

Als eine sehr gute Prüfung möchte ich diejenige der Hannoverschen Pharmakopöe hinstellen, nämlich die Löslichkeit in Provenceröl und zwar in dem Verhältniss von 1 : 20. Hierbei zeigt der Fichtenholztheer die Eigenthümlichkeit, sich fast vollständig mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes zu lösen, während der Buchenholztheer sich weit weniger löst.

Bei den von der Pharm. Germ. II. angegebenen Prüfungen verfuhr ich folgendermaassen und glaube ich so wohl zweckmässigere Resultate erzielt zu haben:

2 Tropfen Eisenchlorid-Lösung verdünnte ich mit 10 ccm H^2O (ungefähr dem „sehr verdünnt“ der Pharmakopöe entsprechend). Ebenso verdünnte ich das Theerwasser mit einem gleichen Theile H^2O (ca. 10 ccm).

Bei der Prüfung mit Kalkwasser nahm ich Theerwasser und jenes zu gleichen Theilen. Die Ergebnisse waren folgende:

1 Tropfen jener verdünnten Eisenchlorid-Lösung zu dem ebenfalls verdünnten Theerwasser (s. oben) gesetzt, zeigte beim:

Fichtenholztheer	**Buchenholztheer**
eine nur kurze Zeit dauernde grüne Färbung, welche bald einer röthlichen Platz machte.	gleiches Verhalten.

Ein Zusatz mehrerer Tropfen jener Lösung, bezüglich Anwendung concentrirterer Lösungen, machte schon das Erkennen jener Reaction sehr schwer, ja fast unmöglich.

Mit Kalkwasser zeigte:

Fichtenholztheer	**Buchenholztheer**
eine intensiv weingelb (nicht braunroth!) gefärbte Lösung, welche, gegen einen weissen Untergrund gesehen, intensiv braunroth erschien.	eine blassgelbe Färbung. Gegen einen weissen Untergrund gesehen erschien solche schwach gelb- bis braunroth.

Gerade dieser letzte Umstand, das verschiedene Verhalten beim auffallenden beziehungsweise durchfallenden Licht möchte ich als besonders charakteristische Kennzeichen der verschiedenen Theer-Sorten betrachten.

Gegen Provenceröl verhielten sich jene beiden Theer-Proben wie oben angegeben.

B. Monatsbericht.

Nahrungs- und Genussmittel, Gesundheitspflege.

Gewürze.

Cardamom. — Der gepulverte Cardamom des Handels soll angeblich mit den Fruchtschalen gemahlener Ceyloncardamom sein. Auf 62,35 Gewichtstheile Samen treffen 37,65 Gewichtstheile Fruchtschalen. Es enthielten:

		Asche	In HCl unlöslich
I.	käufliches Pulver	10,379	2,19
II.	- -	14,146	4,66
III.	Samen allein	9,660	3,49
IV.	Schalen allein	13,414	2,43.

Safran. — Sandelholz erkennt man unter dem Mikroskop durch das Färbevermögen mit Natronlauge oder Salzsäure. 0,5 mg Sandelholz in 10 ccm Alkohol von 50 Proc. färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge noch deutlich violettroth; der Auszug von 5 mg Sandelholz in 10 ccm Alkohol färbt sich durch Natronlauge dunkel braunroth; 5 mg Sandelholz bei Gegenwart von 5 mg Safran gelbbraun, während Safran ohne Sandelholz sich hierbei kaum verändert. Der Aschengehalt des Sandelholzes wurde zu 1,14 Procent gefunden. (*J. Herz: Repert. d. analyt. Chemie 86, 384.*)

Macis. — R. Frühling und J. Schulz machen Mittheilungen über ihre Untersuchungen fein gemahlener Muscatblüthe. Von 36 Proben der als „rein gemahlen" verkauften Pulver erwiesen sich 24 als verfälscht, während nur 12 als unverdächtig erschienen. Als Verfälschungsmittel fanden sich Muscatnusspulver, gemahlener Zwieback, Stärkemehl von Getreide und Hülsenfrüchten, Arrowroot, Curcuma, Maismehl, Dextrin und das tief orangerothe Pulver der wilden Muscatblüthe, der sogenannten Bombay-Macis.

Nach vielen Versuchen stellten sich zwei zweckmässige Vorprüfungen heraus. Die erste beruht darauf, dass echte, reine Muscatblüthe niemals Stärkemehl enthält. Der feinkörnige Inhalt der Parenchymzellen scheint eine Umwandlungsstufe von Stärke in Dextrin oder Schleim zu sein, jedenfalls wird jener Zellinhalt durch Jodlösung nicht gebläut.

Es wurden jedesmal 2,5 g Gewürzpulver mit 20 ccm Wasser zum Kochen erhitzt, abgekühlt und auf einem Filter gesammelt. Reine und echte Muscatblüthe giebt in solchem Falle ein schnell filtrirendes, durch Jodlösung sich nicht bläuendes Filtrat. Jeder Zusatz von Zwieback etc. verursacht einen Kleister, welcher schlecht filtrirt, und dessen Filtrat durch Jod gebläut wird. Ist Dextrin vorhanden, so giebt es sich durch den Geruch beim Kochen zu erkennen.

Die zweite Vorprüfung berücksichtigt die Abwesenheit eines bestimmten, in Alkohol löslichen Farbstoffes. Man übergiesst in einer Probirröhre 2,5 g Gewürzpulver mit 10 ccm absolutem Alkohol, lässt unter häufigem Schütteln einige Minuten stehen und filtrirt. Echte Muscatblüthe giebt ein gefärbtes Filtrat, aber der Farbstoff wird nicht an das Papier abgegeben. — Die mit Curcuma und mit „wilder" Muscatblüthe gefälschten Gewürzpulver geben ein gefärbtes Filtrat, welches das Papier des Filters dauernd gelb färbt. Man trocknet das gefärbte Filter, entfernt das anhängende Pulver und prüft mit Kalilauge. Curcuma verräth sich durch Bräunung, der Farbstoff des Pflanzenpulvers wurde rosa, derjenige der „wilden" Muscatblüthe blutroth.

Diesen beiden Vorprüfungen folgt eine Aschenbestimmung. Man wägt 5,0 g ab, verbrennt die stark russende Substanz zunächst auf offener Flamme und bewirkt sodann die vollständige Veraschung in der Platinmuffel. Die Asche muss locker und ungeschmolzen bleiben. Die Hauptentscheidung fällt dem Mikroskop zu. Unerlässlich bleibt ein Vergleich mit reiner Substanz. Die Formen des Zellgewebes, die gelbliche Färbung desselben und der Oeltropfen, sowie der Mangel an Stärkemehl sind sehr charakteristisch.

Die geschehene Zumischung von Muscatnuss verräth sich durch eine Fülle von Stärkemehl. Die Stärkekörner liegen einzeln oder auch zu zweien, häufig halbrund mit einer geraden Fläche, jedes Körnchen mit scharf sich abhebendem Kernpunkt, durch Jod sich bläuend erfüllen sie das Object in reichster Menge. Man wird bei solchen Mischungen meist eine dunklere Färbung und schon mit unbewaffnetem Auge zahlreiche schwärzliche Theilchen in dem Pulver constatiren können. Zwiebackmehl giebt sich durch Kleister zu erkennen, welcher durch Jod blau gefärbt wird und immer Getreidestärkekörnchen in sich schliesst. — Seltener findet sich das sogenannte Tikmehl, welches aus den Rhizomen verschiedener Curcumaarten gewonnen wird und sich durch flache, längliche, meist am Ende in eine Spitze vorgezogene Stärkekörner auszeichnet, ähnlich dem gelb gefärbten Curcumapulver.

Die „Bombay-Macis" ist in ihrem Aeusseren der echten Muscatblüthe sehr ähnlich. Als hauptsächlichster Unterschied von der echten Waare ist der absolute Mangel von Geruch und Geschmack zu bezeichnen, ein Umstand, welcher der Substanz natürlich die Eigenschaft eines Gewürzes völlig benimmt. Verf. fand bei einer Analyse, neben völliger Abwesenheit von Stärkemehl: 5,8 Proc. Feuchtigkeit, 39,2 Proc. eines dunkel orangefarbenen Fettes und 1,42 Proc. einer an Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kalk reichen Asche. Die schlanken, etwa 4—5 cm langen und halb so breiten, rothbraunen Nüsse gleichen im Querschnitt und im Längsschnitt den echten Muscatnüssen aufs Genaueste. Das reichlich vorhandene Stärkemehl besitzt die gleichen Formen wie bei jenen, dagegen findet sich auch hier der in Alkohol lösliche, durch Kalilauge blutroth sich färbende Farbstoff, den wiederum die echte Muscatnuss nicht besitzt. Die Nüsse enthielten 8,0 Proc. Feuchtigkeit, 38,2 Proc. Fett, 1,6 Proc. Asche.

Matta. — J. Möller macht Mittheilungen über „Matta", eine neue Verfälschung des Pfeffers. Unter dieser Bezeichnung figurirt in den Preislisten der Drogisten ein Pulver, welches ausschliesslich zum Zwecke der Verfälschung von Gewürzen in den Handel gebracht wird. Man unterscheidet dem entsprechend für Zimmt, Pfeffer und Piment.

Die Pfeffermatta ist aschgrau, die Zimmtmatta zimmtbraun und die Pimentmatta chocoladebraun. Die reine Matta ist geruch- und geschmacklos. Trotz der verschiedenen Farbe erwiesen sich bei der mikroskopischen Untersuchung Pfeffer- und Zimmtmatta als identisch. Beide bestehen aus den Schalen (Spelzen) der Kolbenhirse (*Setaria germanica*), deren Früchte in grossem Maassstabe geschält werden. Bei der Zimmtmatta kommt noch in geringer Menge ein dunkel rothbraunes Pulver hinzu, dessen nähere Bestimmung dem Verfasser nicht gelang. Das Spelzengewebe ist so charakteristisch, dass der Nachweis der Verfälschung keiner Schwierigkeit unterliegt. Vor Allem fallen farblose oder gelb gefärbte Schuppen auf, welche aus den für Gräser charakteristischen, gezacktrandigen Oberhautzellen bestehen. Für Hirse bezeichnend ist der Mangel von — sonst zwischen den Oberhautzellen eingeschalteten — Kiesel- und Spaltöffnungszellen. Der weitere Mangel von Höckern und Leisten auf der Oberfläche ist speciell ein Merkmal der Kolbenhirse. Da beim Schälen der Hirse auch immer Theile der Frucht in Abfall kommen, so findet man in der Matta auch stets Bruchstücke der Fruchthaut, deren Oberhautzellen theilweise mit rothbraunem Pigment erfüllt sind, ferner Kleberzellen und einzelne Stärkekörner.

Diese Matta ist zur Zeit im Grosshandel das gebräuchlichste Verfälschungsmittel für Pfeffer und Zimmt. Die Zimmt-Matta bietet dem bewaffneten Auge neben braunrothem Zellendetritus in grosser Menge nur ein einziges, wohl erhaltenes Formelement: farblose Steinzellen. Durch Jodlösung werden kleine kugelige Körner, welche in geringer Menge vorkommen, als Stärke erkannt. Für die Untersuchung des Pimentes ist es sehr misslich, dass derselbe gleichfalls ähnliche Steinzellen enthält, so dass man in einer Mischung nicht leicht wird sagen können, welche Steinzellen dem Piment und welche der Matta angehören. (*Pharm. Post 19, 365. D. Chemikerzeit. 86, 133.*)

E. S.

Allgemeine Chemie.

Ueber Uranverbindungen berichtet im Anschluss an die neulich mitgetheilten Arbeiten Cl. Zimmermann's G. Alibegoff. Aus den Untersuchungen des letzteren ergiebt sich, dass UX^{2I} die niedrigste, UX^{8II} die höchste Verbindungsform des Urans ist, dass also dieses Element nicht weniger als zweiwerthig und nicht mehr als achtwerthig auftreten kann; diese beiden Verbindungsstufen sind z. B. verkörpert im Uranmonosulfid US und im Urantetroxyd UO^4. Ausserdem sind Verbindungen bekannt, in denen das Uran 4, 5 und 6werthig auftritt. Durch die Darstellung von US, welches Verf.

durch die Reduction von Uransesquisulfid im Wasserstoffstrome erhielt, ist eine weitere Analogie des Urans mit Chrom, Molybdän und Wolfram erwiesen, von welchen Elementen die Verbindungsform RX^{2I} bereits bekannt war, constatirt worden. Es gilt für diese Metalle im Allgemeinen, dass die Farben ihrer Verbindungen mit den Verbindungsformen sich stufenweise und in demselben Sinn verändern, dabei wird die Farbe der Chloride mit steigendem Werthe der Verbindungsformen dunkler, die Farbe der Oxyde und anscheinend auch der Sulfide heller. (*Liebig's Ann. Chem. 233, 117.*)

Ueber die Trennung des Urans von den alkalischen Erden und Alkalien und über die Bestimmung desselben berichtet derselbe Verfasser, doch muss hier auf die Originalabhandlung verwiesen werden. (*Liebig's Ann. Chem. 233, 143.*)

Ueber Kohlenstoff-Nickel. — Bekanntlich nimmt schmelzendes Nickel Kohlenstoff auf. L. Pebal studirte nun die Frage, wie viel Kohlenstoff von reinem schmelzenden Nickel aufgenommen wird und in welcher Art dasselbe im erstarrten Nickel vorhanden ist. Es ergab sich, dass auch in dieser Hinsicht das Verhalten des Nickels viel Aehnlichkeit mit dem des Eisens hat. Auch im Nickel bleibt beim raschen Erstarren mehr Kohlenstoff chemisch gebunden und wird weniger Graphit ausgeschieden, als beim langsamen Erkalten. Jedoch ist seine Fähigkeit, Kohlenstoff aufzunehmen, weit geringer, als die des Eisens, in maximo 1,4 Proc. (*Liebig's Ann. Chem. 233, 160.*)

Ferrocyannatrium. — Aus den Untersuchungen L. Pebal's ergiebt sich, dass das Ferrocyannatrium nicht, wie bisher angenommen wurde, 12, sondern nur 10 Moleküle Krystallwasser enthält, also der Formel $Na^4FeCy^6 + 10H^2O$ entspricht. (*Liebig's Ann. Chem. 233, 165.*)

Ueber den Einfluss der Masse auf die Chlorirung brennbarer Gase. Die sehr eingehende Untersuchung A. Roemer's führte im Wesentlichen zu folgenden Resultaten:

1) Die Kohlenwasserstoffe der Reihen C^nH^{2n+2} und C^nH^{2n-2}, sowie Wasserstoff und Kohlenoxyd verbinden sich mit Chlor nur, wenn sie mit demselben gemischt dem Licht ausgesetzt werden, wohingegen die Verbindung von Chlor mit Kohlenwasserstoffen der Reihe C^nH^{2n} ganz ohne Mitwirkung des Lichts vor sich geht.

2) Das Benzol verhält sich gegen Chlor analog den Kohlenwasserstoffen der Reihe C^nH^{2n+2}. (*Liebig's Ann. Chem. 233, 172.*)

Zur Darstellung von Knallquecksilber bemerkt C. A. Lobry de Bruyn, dass das vor Kurzem im Archiv wiedergegebene Verfahren Ernst Beckmann's durch eine kleine Abänderung völlig gefahrlos gemacht werden kann. Beckmann fügt nämlich zur abgekühlten Lösung von Quecksilber in Salpetersäure die abgewogene Menge Alkohol allmählich hinzu, wobei man immer der Gefahr ausgesetzt bleibt, dass durch heftige Oxydation des Alkohols der Kolbeninhalt theilweise hinausgeschleudert wird. Dies ist aber nicht zu befürchten, wenn man umgekehrt die ganze Alkoholmenge in den Kolben giebt und die Quecksilberlösung unter Umschütteln allmählich hinzugiesst. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1370.*)

Die Synthese des Orcins aus Acetondicarbonsäureäther gelang H. Cornelius und H. v. Pechmann. Der Aether wurde durch die Einwirkung von Natrium in die Natriumverbindung des Aethers der Dioxyphenylessigdicarbonsäure übergeführt, aus dieser durch Behandlung mit Schwefelsäure der Dioxyphenylessigdicarbonsäureäther und hieraus durch Behandlung mit Barytwasser oder alkoholischer Kalihydroxydlösung die freie Dioxyphenylessigsäure $C^6H^3\begin{cases}CH^2.COOH\\(OH)^2\end{cases}$. Bei trockner Destillation des Silbersalzes der letzteren im Kohlensäurestrome geht Orcin über, welches aus der Vorlage mit Aether aufgenommen und leicht gereinigt werden kann. Dies Resultat ist insofern von grösserem Interesse, als die Reihe der Uebergänge aus der

Fettreihe in die Gruppe der aromatischen Verbindungen um eine Reaction bereichert wurde und weil sie andererseits auch zum Nachweis des genetischen Zusammenhanges der Citronensäure (des Ausgangsmaterials für die Acetondicarbonsäure) und des Orcins, der Muttersubstanz vieler Pflanzenstoffe, führte. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1446.*)

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phtalalkohol $C^8H^{10}O^2$ erhielt Edv. Hjelt leicht ein Anhydrid desselben in Gestalt eines feinen, gelblichen Pulvers, welches in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc. vollkommen unlöslich ist. Die Verbindung hat die empirische Zusammensetzung C^8H^8O, jedoch lassen die Eigenschaften derselben darüber keinen Zweifel, dass sie hochmolekular $(C^8H^8O)^n$ ist.

Die Verbindung ist sehr resistenzfähig; von einem stark schwefelsäurehaltigen Chromsäuregemisch wird sie sehr langsam oxydirt, wobei eine amorphe, erst bei sehr hoher Temperatur schmelzende Säure entsteht. Die Untersuchung wird fortgesetzt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1538.*)

Ueber Thebaïn berichten W. C. Howard und W. Roser. Unter dem Einflusse von concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure spaltet sich das Thebaïn unter Bildung von Morphothebaïn und Chlormethyl im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Thebaïn}}{C^{19}H^{21}NO^3} + 2HCl = \underset{\text{Morphothebaïn.}}{C^{17}H^{17}NO^3} + 2CH^3Cl.$$

Das Morphothebaïn ist wie das Thebaïn eine tertiäre Base.

Morphothebaïnmethyljodid. Wenn man die Base mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung einige Zeit im Wasserbade erwärmt, so scheiden sich Krystalle in Gestalt quadratischer Tafeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Essigsäure leicht gereinigt werden können und die Zusammensetzung $C^{17}H^{17}NO^3.CH^3J$ zeigen.

Analog wurde auch die Verbindung mit Aethyljodid und mit Benzylchlorid dargestellt.

Das Thebaïn charakterisirt sich durch obige Umsetzung als Dimethyläther des Morphothebaïns:

$$\underset{\text{Morphothebaïn}}{C^{17}H^{15}NO(OH)^2} \qquad \underset{\text{Thebaïn}}{C^{17}H^{15}NO(OCH^3)^2},$$

und es ergeben sich zwischen Morphin, Codeïn und Thebaïn nach ihren Formeln folgende einfache Beziehungen:

$$\underset{\text{Morphin}}{C^{17}H^{17}NO{<}^{OH}_{OH}} \qquad \underset{\text{Codeïn}}{C^{17}H^{17}NO{<}^{OH}_{OCH^3}} \qquad \underset{\text{Thebaïn.}}{C^{17}H^{15}NO{<}^{OCH^3}_{OCH^3}}$$

Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben jedoch keine abgeschlossenen Resultate gegeben. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1596.*)

Zur Kenntniss der Benzylderivate des Hydroxylamins. — Alkylirte Hydroxylamine sind bisher nur wenige dargestellt. F. Walder erhielt durch Erhitzen von Benzylchlorid, salzsaurem Hydroxylamin und krystallisirter Soda, in Wasser und Alkohol gelöst, in einem Kolben am Rückflusskühler Dibenzylhydroxylamin, welches sich nach Erkalten des Kolbens in zolllangen Nadeln ausschied:

$$2C^6H^5.CH^2Cl + H^2N.OH = (C^6H^5.CH^2)^2N.OH + 2HCl.$$

Die Krystalle sind in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in heissem Wasser wenig löslich.

Acetyldibenzylhydroxylamin $(C^6H^5.CH^2)^2N.OC^2H^3O$ wird erhalten durch Behandlung des Dibenzylhydroxylamins mit Acetylchlorid und bildet nach dem Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol prachtvoll weisse, federförmige Krystalle, die in Wasser schwer, aber in Alkohol leicht löslich sind. Diese Verbindung bildet sich jedoch nur, wenn jeder Ueberschuss von Acetylchlorid vermieden wird. Behandelt man dagegen Dibenzylhydroxylamin mit überschüssigem Chloracetyl oder mit mit Salzsäuregas gesättigtem

Eisessig, so erfolgt eine glatte Spaltung desselben in Benzylamin und Benzaldehyd. Es wurden aus dem Reactionsprodukt auf geeignete Weise salzsaures Benzylamin, Benzaldehyd und etwas Benzoësäurebenzylester isolirt. Letzterer entsteht, indem Benzaldehyd auf bekannte Weise in Benzoësäure und Benzylalkohol gespalten wird.

Tribenzylhydroxylamin $(C^6H^5.CH^2)^2N.O.C^6H^5.CH^2$ wird durch anhaltendes Kochen von Dibenzylhydroxylamin mit viel Benzylchlorid in alkoholischer Lösung erhalten:

$$(C^6H^5.CH^2)^2N.OH + C^6H^5.CH^2Cl = (C^6H^5.CH^2)^2N.OC^6H^5.CH^2 + HCl.$$

Es krystallisirt aus der wässerig alkoholischen Lösung in weissen, zu Gruppen vereinigten Krystallen, die in Wasser schwer, in Aether nicht löslich sind. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1626.*)

Die Einwirkung von Anilin auf Orcin studirten A. Zega und K. Buch und fanden, dass dieselbe gerade so verläuft wie beim Hydrochinon und beim Resorcin. Auch das Orcin verliert durch Einwirkung des Anilins eine Hydroxylgruppe nach der anderen und geht zunächst in ein Oxyamin, dann in ein Diamin über:

$$C^7H^6(OH)^2; \quad C^7H^6(OH)NHC^6H^5; \quad C^7H^6(NHC^6H^5)^2.$$

(*Journ. prakt. Chem. 33, 538.*)

Beiträge zur Kenntniss des Wesens der Hydraulicität der Cemente lieferte E. Michel. Aus seinen Untersuchungen ergiebt sich, dass die Erhärtung der Cemente abhängt von dem Wasserzusatz, der möglichst beschränkt und gleichmässig sein muss, ferner von der Dichte und möglichst innigen Mischung der Materialien und von der Bildung von Calciumcarbonat. Die Erhärtung beruht nicht, wie so häufig einseitig angenommen wird, auf einem rein chemischen Vorgange oder allein auf einem rein mechanischen, sondern beide stehen in einem Verhältnisse der gegenseitigen Abhängigkeit, wird durch irgend welche Mittel der Fortgang des einen Processes gehindert, so hört auch der andere auf und der Cement erhärtet nicht. Die Erhärtung ist hauptsächlich eine Verkittung derart, dass sich Kalkthonerdesilikat nur auf der Oberfläche der Cementkörner bildet und diese zusammenhält.

Ferner ergab sich aus Michel's Versuchen, dass der Kalkgehalt zum Erhärten nur ein sehr geringer zu sein braucht und dass die Thonerde das schnelle Abbinden, die Kieselsäure aber die nachhaltige Erhärtung des Cementes bewirken. (*Journ. prakt. Chem. 33, 548.*)

Zur Kenntniss des Dehydromorphins. — Zur Unterscheidung des Dehydromorphins (Oxydimorphins) vom Morphin verwendet J. Donath folgende Reaction: Man übergiesst in einem Porzellanschälchen etwas Dehydromorphin mit etwa 8 Tropfen reiner Schwefelsäure, welche auf 2 Vol. concentrirter Säure 1 Vol. Wasser enthält, und erwärmt vorsichtig schwenkend auf einem Flämmchen, bis Schwefelsäuredämpfe sich zu entwickeln beginnen, wobei die ganze Flüssigkeit schön blaugrün wird. Verdünnt man sie vorsichtig mit Wasser, so wird sie rosenroth und nun auf Zusatz von Oxydationsmitteln (1—2 Tropfen concentr. HNO^3, 1 Tropfen einer Natriumnitrit- oder einer Natriumhypochloritlösung) prachtvoll tief violett gefärbt.

Morphin ebenso behandelt wird beim Erhitzen mit reiner H^2SO^4 rosenroth und bald missfarbig bräunlich; beim Verdünnen mit Wasser wird es röthlich und durch die obigen Oxydationsmittel prächtig himbeerroth. (*Journ. prakt. Chem. 33, 559.*)

Morphinreactionen. — Folgende zwei neuen resp. modificirten Morphinreactionen giebt J. Donath an.

Fein zerriebenes Morphin (etwa 1 Milligramm) wird im Porzellanschälchen mit 8 Tropfen concentr. H^2SO^4 innig verrührt, ein Körnchen Kalium-

arseniat zugefügt und damit verrieben. Erwärmt man nun unter Umschwenken bis zur Entwicklung von Säuredämpfen, so entsteht eine schön blauviolette Färbung, die bei weiterem Erwärmen dunkel braunroth wird. Beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser entsteht eine röthliche Färbung, welche bei weiterem Wasserzusatz grün wird. Schüttelt man diese Flüssigkeit in einem Reagircylinder mit Chloroform, so färbt sich dieses prächtig violett. Ebenso färbt sich Aether schön violettroth.

Dehydromorphin wird beim Verreiben mit Schwefelsäure und Kaliumarseniat schmutzig grün, beim Erwärmen braun und nach dem Verdünnen mit Wasser intensiv grün; jedoch giebt die Lösung an Chloroform keinen Farbstoff ab.

Die zweite Reaction ist folgende:

Etwas Morphin mit ungefähr 8 Tropfen concentr. H^2SO^4 verrieben wird auf Zusatz eines Tropfens einer Lösung von 1 Th. $KClO^3$ in 50 Th. H^2SO^4 in der Kälte schön grasgrün, welche Farbe sich lange hält. Am Rande der Flüssigkeit zeigt sich eine schwach rosenrothe Färbung. (*Journ. prakt. Chem. 33, 563.*)

Austrium, ein neues metallisches Element. — Im Nachlass des vor Kurzem verstorbenen Professors Ed. Linnemann befand sich eine Arbeit über ein von ihm entdecktes und zu Ehren Oesterreichs Austrium genanntes Element. Verf. hat dasselbe aus dem Orthit gewonnen. Der mit Salzsäure aufgeschlossene Orthit, welcher in saurer Lösung mittelst Oxalsäure circa 8 Procent, beim successiven Abstumpfen der von der Hauptmenge des Eisens durch Entfernen desselben als Ferrooxalat befreiten sauren Lösung mit Ammon und schliesslichem Behandeln mit oxalsaurem Ammon noch ca. 16 Proc. seltene Erden liefert, giebt beim Behandeln mit H^2S einen Niederschlag, der im Wesentlichen aus Pb, Cu, Sn und As besteht.

Das Filtrat, mit Natriumacetat versetzt und mit H^2S gefällt, giebt Niederschläge, die Cu, Pb, Zn, Cd, Te, Fe, Ca, Mg und Aus (Austrium) enthalten.

Um das Austrium von den anderen Metallen zu trennen, löst man die Niederschläge in Salzsäure, versetzt die Chloride mit einem Ueberschuss an Aetznatron, filtrirt ab, fällt in gelinder Wärme mit etwas Schwefelnatrium, filtrirt die Schwefelmetalle ab, worauf das Austrium in Lösung bleibt.

Beim Stehen dieser alkalischen Lösung an der Luft bis zur Umwandlung ins Carbonat fällt ein Theil des Austrium gemeinschaftlich mit etwas Schwefel aus, ein Theil bleibt in Lösung und kann aus der schwach mit Essigsäure angesäuerten Lösung durch H^2S gefällt werden, aber immer noch verunreinigt durch andere Metalle.

Das Austrium zeigt im Spectrum zwei violette Linien, die charakteristisch für dasselbe sind.

Hoffentlich geben weitere Untersuchungen bald genauere Kenntniss von dem neuen Element. (*Monatsh. f. Chem. 7, 121.*)

Zur Kenntniss der Sojabohne. — Ueber diese interessante Hülsenfrucht berichten J. Stingl und Th. Morawski, aus deren eingehenden Untersuchungen sich ergiebt, dass in der Sojabohne ein sehr wirksames diastatisches Ferment enthalten ist, durch welches die Sojabohne in Bezug auf verzuckernde Kraft jede bisher bekannte Rohfrucht übertrifft. Dieses diastatische Ferment verwandelt, auch wenn die Sojabohne in kleinen Mengen angewendet wird, etwa zwei Drittel des umgewandelten Stärkemehls in Zucker und etwa ein Drittel in Dextrine. Es ist in dieser Beziehung dem diastatischen Fermente der Gerstenrohfrucht ähnlich und unterscheidet sich, wie dieses, von dem Enzym des Gerstenmalzes, welches letztere um so mehr Dextrine und um so weniger Zucker bildet, je kleiner die Menge des Malzes im Vergleiche zur Stärkemenge ist, auf welche dasselbe einwirken soll.

Die Sojabohnen enthalten nur sehr geringe Mengen von Dextrin, dagegen ca. 12 Procent verschiedener Zuckerarten, welche durch leichte Vergährbarkeit ausgezeichnet sind. (*Monatsh. f. Chem. 7, 176.*) *C. J.*

Vom Auslande.

Ueber die Jequiritywirkung hat Bufalini Untersuchungen angestellt. Er fand dieselbe ruhend in einem wasserlöslichen Stoff von glycosidischem Charakter, welcher in die Jugularvene von Kaninchen eingeführt, sofort tödtet unter rascher Abnahme des arteriellen Druckes, während Application auf anderem Wege nicht plötzlichen Tod veranlasst. In das Froschherz gebracht, bringt der Stoff zuerst einen etwa eine Viertelstunde dauernden und durch Atropin bekämpfbaren Stillstand in der Diastole hervor, worauf ein zweites Stadium mit Rückkehr des Herzschlages folgt, während dessen Muscarin inactiv bleibt. Den beobachteten Jequiritybacillus hält der Autor für ein secundäres Element, welches vielleicht bei Erzeugung der Jequiritybacillus ophthalmie mitwirkt, aber wohl ursprünglich ein überall verbreiteter inoffensiver Mikroorganismus ist, welcher erst durch sein Verweilen in dem Jequirityinfusum seine pathogenen Eigenschaften erwirbt. (*Annali di Chim. e Farmacol. 1886, p. 137.*)

Velo-Porphyre ist von seinem Erfinder Geraud ein Apparat getauft worden, welcher dazu bestimmt ist, leicht pulverisirbare Salze und dergleichen zu zerkleinern, sowie Pflaster, Salben und ähnliche Mischungen während des Erkaltens zu agitiren. Derselbe besteht aus zwei durch eine Verschraubung fest auf einander zu pressenden, um eine wagrecht stehende Axe mittelst einer Kurbel rotirenden Metallscheiben mit kreisförmigem hohlen inneren Rundgang, in welchem sich eine schwere Kugel bewegt, deren Durchmesser um einige Millimeter geringer ist, als derjenige des hohlen Rundlaufes, so dass bei der Drehung die eingefüllte Substanz fortwährend zwischen der Kugel und den umschliessenden Wandungen hindurchgedrückt wird. Dass die Idee auf den ersten Blick einleuchte, lässt sich trotz der beigegebenen Abbildung nicht behaupten. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 453.*)

Ueber Lanolin veröffentlicht Boymond eine Arbeit von wesentlich referirendem Charakter, welche ungefähr alles enthält, was man bisher über diesen Stoff gelesen und erfahren hat. Betont wird, dass ein richtiges Lanolin sein doppeltes Gewicht Glycerin aufnehmen müsse, und schliesslich die Bemerkung gemacht: „Trotz der Versicherungen der Schriftsteller und Beobachter könnte man im Hinblick auf die Zusammensetzung des Wollfettes aus Cholesterin und Fettsäuren Zweifel hegen über seine Unschädlichkeit für die Haut, über seine Haltbarkeit, sowie über seine Indifferenz gegen Arzneistoffe. Hierüber werden nur lange Zeiträume umfassende Erfahrungen Aufhellung bringen können.“ (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 449.*)

Kupferübertragung von einer 3 ccm Durchmesser besitzenden Kupferscheibe auf eine derselben gegenüber befestigte gleichgrosse Platinscheibe wurde von Blondlot jedesmal beobachtet, wenn der unter einer Porzellanglocke befindliche Apparat einige Stunden hindurch auf Rothgluth erhalten wurde, beide Metallscheiben nicht weiter als 4 mm von einander entfernt und durch Luft oder Stickstoff von einander getrennt waren. Dagegen entstand die sonst 0,5 mm dicke Kupferschicht auf dem Platin nicht, wenn sich die Platten in Wasserstoff befanden. Es scheint somit erst eine flüchtige Verbindung von Kupfer und Stickstoff entstanden und von ihr das Kupfer auf das Platin abgelagert worden zu sein. (*Ac. d. sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 436.*)

Die Electrolyse von Salzen ergiebt nach Rénard ausser den längst bekannten noch einige weitere Gesetzmässigkeiten. In verdünnten Lösungen wächst nämlich die Menge des niedergeschlagenen Metalls in einem ganz

bestimmten Verhältniss mit der Temperatur. Verdoppelt man nach und nach den Abstand der Electroden, so nimmt die Menge des ausgeschiedenen Metalles in der geometrischen Progression von r = 1,237 ab, jedoch nur, so lange die Distanz 0,32 m nicht übersteigt, da darüber hinaus der Werth von r sich rasch vergrössert. Ferner ist die Menge des gefällten Metalles dem Durchmesser und somit der Quadratwurzel der Oberfläche der Electroden proportional. (*Ac. d. sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 436.*)

Feuersgefahr durch Salpetersäure ist thatsächlich constatirt und auch experimentell von Lechartier nachgewiesen worden, nachdem wiederholt mit Salpetersäure befrachtete Eisenbahnwaggons in Flammen aufgegangen waren. Dabei hatte es sich herausgestellt, dass jeweils ein Säureballon zerbrochen und das Packstroh in Brand gerathen war. Werden 500 g klein zerschnittenes Packstroh in einer Porzellanschale, deren Boden auf 80° erwärmt war, mit 50 ccm kalter concentrirter Salpetersäure übergossen, so bricht dasselbe unter plötzlicher Entwickelung rother Dämpfe sofort in Flammen aus und andererseits erhitzen sich 25 ccm der Säure von 50° durch Eintragen von 30 g Stroh momentan über 100°, so dass jene Brandfälle vollkommen erklärt erscheinen. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 334.*)

Die Chlorwasserstoffwirkung auf Eisen ist nach Isambert je nach den Umständen eine verschiedene. Bald wird unter Freiwerden von Wasserstoff Eisenchlorür gebildet, bald das letztere durch jenen unter Salzsäurebildung wieder zu Eisen reducirt. Eine Mischung von Wasserstoff und Chlorwasserstoff in einem bestimmten Verhältniss wird also für eine bestimmte Temperatur ohne jede Wirkung auf Eisen sein müssen. Durch wechselnde Einwirkung der beiden Gase unter geeigneter Regulirung der höheren Temperatur kann auf diesem Wege Eisen gewissermaassen destillirt und in schönen Krystallen erhalten werden, wobei es sich natürlich um eine vorausgehende Verflüchtigung von Eisenchlorür und nachfolgende Reduction desselben handelt. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 432.*)

Eine Glycerinverfälschung der frechsten Art ist in Frankreich vorgekommen, wo sich nach Lajoux ein zu sehr billigem Preis verkauftes Glycerin als eine mit Glycose versüsste kalt gesättigte Lösung von Magnesiumsulfat entpuppt hat. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 429.*)

Gefälschtes Aqua Lauro cerasi, welches nichts als ein mit Nitrobenzol oder günstigsten Falles mit Bittermandelöl aromatisirtes Wasser ist, scheint in Frankreich an der Tagesordnung zu sein, denn es wird durch Lajoux darauf aufmerksam gemacht, dass ein solches blausäurefreies Präparat nicht die vom Arzt berechtigter Weise angenommene Lösungskraft für Jod (HCy + 2J = CyJ + HJ) habe, so dass ein Theil des leteren ungelöst bleibe und ätzend wirken könne, ein bei Gurgelwässern durchaus unerwünschter Fall. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 429.*)

Der therapeutische Werth des Zuckers wird auf Grund der Thatsache, dass bei Katarrhen der Luftwege eine Reihe von sehr indifferent aussehenden Syrupen mit scheinbar günstigem Erfolg angewendet und besonders in Frankreich regelmässig verordnet zu werden pflegt, durch Bertrand von einer neuen Seite aus beleuchtet. Da nämlich Zucker ein sogenanntes Respirationsnahrungsmittel, also ein rasch in der Blutbahn in Kohlensäure sich umsetzender Körper ist, so findet eine erhöhte Produktion dieses letzteren Gases, folglich eine vermehrte Ausscheidung desselben durch die Lunge und eine reichlichere Berührung der Schleimhaut der Luftwege mit dieser Kohlensäure statt, so dass der Gedanke nahe liegt, den nach Zuckergebrauch eintretenden günstigen Effect auf ihre Rechnung zu schreiben. Unterstützt wird diese Anschauung durch den Umstand, dass auch Fette, welche in die gleiche Gruppe der Nahrungsmittel gestellt werden, bei solchen Entzündungen der mehrerwähnten Respirationsorgane gute Dienste zu leisten pflegen, wie dieses

ja von den Loocharten und Thran bekannt ist. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 426.*)

Die narcotischen Extracte der neuen belgischen Pharmakopöe werden, worauf Daenen die medicinisch-pharmaceutische Welt noch besonders aufmerksam macht, nicht mehr wie früher durch Eindicken des frisch gepressten Saftes, sondern analog der Vorschrift der deutschen Pharmakopöe durch Fällen des Saftes mit Alkohol und Abdampfen des Filtrates gewonnen. Die Ausbeute ist dadurch auf ein Drittel der früheren gesunken, die Wirkung der betreffenden Extracte im gleichen Verhältniss stärker geworden. (*Journ. de Pharm. d'Anvers p. Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 424.*)

Zinksulfhydrat, $ZnSH^2O$, die von dem natürlich vorkommenden Schwefelzink, der Blende, durch ihren Wassergehalt sich unterscheidende blendend weisse Verbindung, welche aus Zinksalzen durch Schwefelammonium gefällt wird, ist von Vigier auf ihren therapeutischen Werth bei der Schwefeltherapie untersucht worden. Dabei stellte sich heraus, dass die aus der bekannten Unlöslichkeit des Schwefelzinkhydrates in Essigsäure und anderen organischen Säuren geschöpfte Vermuthung, es möchte sich im Organismus kein Schwefelwasserstoff daraus abspalten, durchaus unrichtig sei. Sowohl unter dem Einfluss des Magensaftes, wie des Schweisses findet diese Abspaltung dort rascher, hier langsamer statt und es blieben daher auch die erwarteten Heilerfolge nicht aus. Innerlich wird das Mittel in Pillen, äusserlich nicht mit Vaselin, sondern mit einem am besten nicht mehr ganz frischen Adeps (1 : 10) oder auch mit Specksteinpulver (1 : 10) als Streumittel verwendet. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 418.*)

Ueber Ptomaïne und Leucomaïne hat A. Gautier eine längere, auf experimenteller Basis ruhende Abhandlung veröffentlicht, welche besonders nach der physiologischen Seite hin manches Interessante bringt und deshalb ihren Schlussergebnissen nach hier skizzirt werden soll.

Als Ptomaïne im engeren Sinne wird eine Gruppe von Fäulnissprodukten des Thierkörpers bezeichnet, welche sich auf Rechnung seiner Albuminsubstanzen bilden. Dieselben sind theils frei von Sauerstoff und flüchtig, theils enthalten sie Sauerstoff und in beiden Fällen sind sie alkaloïdischen Charakters, die wichtigsten der Pyridin- und Hydropyridinreihe angehörend. Von den sauerstoffhaltigen sind nur Neurin, Muscarin und Betaïn ihrer Stellung im System nach bekannt. Produkte der Bacteriengährung sind sie je nach dem Nährboden, d. h. der in Fäulniss befindlichen Substanz verschieden, was übrigens schon unser Brieger experimentell bewiesen hat. Neben diesen specifisch verschiedenen Fäulnissalkaloïden finden sich aber nach Gautier einzelne bei jeder Fäulniss von Thiergewebe stets vor, wie die Hydropyridinderivate, besonders das Hydrocollidin. Es scheinen somit diese letzteren Stoffe diejenigen zu sein, welche von den lebenskräftigsten und daher unter geeigneten Umständen die übrigen vernichtenden Bacterien producirt werden.

Als Leucomaïne werden bezeichnet den organischen Basen zuzuzählende, den Ptomaïnen nahestehende Verbindungen, welche in den Excreten von lebenden Thieren, auch im Speichel und dem Schlangengift normal vorkommen. Sie spielen eine hervorragende Rolle bei der Genesis von Krankheiten, sobald sie durch Nieren, Haut und Darmschleimhaut in ungenügender Weise eliminirt werden.

So hat Gautier aus dem Muskelsaft grosser Thiere fünf neue, wohl definirte und krystallisirbare Alkaloïde dargestellt und nachgewiesen, dass dieselben eine mehr oder minder energische Wirkung auf das Centralnervensystem ausüben, indem sie Schlaf, Müdigkeit, Durchfall, Erbrechen hervorrufen, wenn auch weniger intensiv, wie die echten Cadaveralkaloïde. Gleich dem Harnstoff entstehen sie durch den Lebensprocess, und finden sich nicht nur im Muskelsaft, sondern auch in anderen thierischen Flüssigkeiten wieder.

Ihre abnorme Anhäufung im Blut führt zu einer Reihe pathologischer Vorgänge und Erscheinungen von bestimmter Aufeinanderfolge, welche in ihrer Gesammtheit sich als Krankheitsbild darstellen. Einer sich so vollziehenden Selbstinfection verfallen sie nur solange nicht, als durch eine energische Sauerstoffzufuhr bei der Athmung diese Leucomaïne zerstört oder durch Nieren, Darm und Haut aus dem Organismus entfernt werden.

Bei einer Reihe von Infectionskrankheiten und auch bei solchen anderer Art treten in den Secretionsflüssigkeiten diese Leucomaïne ungewöhnlich reichlich auf und es liegt die Annahme durchaus nahe, dass eine verminderte Verbrennung derselben in der Blutbahn die Ursache hiervon ist, während unter normalen Verhältnissen diese leicht oxydirbaren Substanzen schon im Gewebe und den Gefässen der Zerstörung anheimfallen.

Wird durch irgend eine Ursache die Wechselwirkung zwischen Blut und Sauerstoff beeinträchtigt, sei es durch Abnahme des Hämoglobin, wie bei Chlorose und Anämie, sei es durch Einführung von Stoffen, welche die Blutbildung erschweren, so erhöht sich nothwendig alsbald der Gehalt des Blutes an Ptomaïnen oder Leucomaïnen und verwandten stickstoffhaltigen Substanzen. So wurde im Harn von Hunden, deren Respiration man erschwert hatte, sofort Allantoïn beobachtet. Dass eine asphyctische Glykämie existirt, ist bekannt, nicht minder die mit der Zuckerabscheidung Hand in Hand gehende Ausscheidung erhöhter Stickstoffmengen. Es wird daher als therapeutisch wichtig gelten dürfen, in solchen Fällen alle diejenigen Agentien in Anwendung zu bringen, welche einerseits Respiration und Blutbildung lebhaft gestalten, andererseits die Thätigkeit von Haut, Schleimhaut und Nieren günstig beeinflussen. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 401.*)

Die electrolytische Bestimmung des Quecksilbers zur Untersuchung der betreffenden Erze auf ihre Reichhaltigkeit hat sich jetzt in Almaden fest eingebürgert. Man verfährt nach Luis de la Escosura auf zweierlei Weise. Entweder werden 0,5 g des Erzes mit 20 ccm Wasser, 15 ccm Salzsäure und 1 g Kaliumchlorat bis zum Verschwinden des Chlorgeruches erhitzt, 30 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfit behufs Ausscheidung von Selen und Tellur beigefügt und das Filtrat der Electrolyse unterworfen, wobei der Zinkpol in eine Goldelectrode, der andere in eine solche von Platin ausläuft, — oder aber man nimmt von dem Lösungsverfahren Umgang, indem man 0,2 g des feinst gepulverten Erzes mit 10 ccm Salzsäure, 90 ccm Wasser und 20 ccm der Ammoniumsulfitlösung in einer Platinschale direct der Electrolyse unterwirft, wobei man eine Zinkpolgoldelectrode in die Flüssigkeit taucht, während die Schale mit dem anderen Pole verbunden ist. In 24 Stunden ist in dem einen, wie in dem anderen Falle sämmtliches Quecksilber auf der Goldplatte fixirt und wird durch einfache Wägung der letzteren vor und nach dem Versuche seiner Menge nach bestimmt, welche noch 0,1 Procent des Minerals betragen darf, von dem dann natürlich wenigstens 10 g zu verwenden sind. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 411.*)

Eine Safranfälschung, bestehend in einer Färbung von zuvor extrahirtem Safran mit Sulfonatriumroccellin ist von Cazeneuve und Linossier festgestellt worden. Dieser Safran färbte Wasser röthlichorange und dieser wässerige Auszug ertheilte mit Weinsäure zum Sieden erhitzt eingelegten Wollfäden eine ausgesprochen rothe Farbe, welche durch concentrirte Schwefelsäure in Violett überging, durch Wasserzusatz wieder zurückkehrte. Echter Safran färbt bei gleicher Behandlung Wolle goldgelb, die getrockneten Fäden nehmen mit concentrirter Schwefelsäure eine rasch vorübergehende blaue Farbe an, während dann auf Wasserzusatz völlige Farblosigkeit eintritt.

Als weit schlimmer erachten die Genannten eine Auffärbung von ausgezogenem Safran mit der Natriumverbindung des Binitronaphtols, welche sehr giftig ist, dessen ungeachtet aber verwendet wird. Man erkennt sie an dem Nichterscheinen einer blauen Färbung, wenn die in dem betreffenden Safranauszug in der oben beschriebenen Weise gefärbte Wolle mit Schwefel-

säure bei gelinder Wärme behandelt, etwas Wasser zugesetzt und die Säure mit Ammon neutralisirt wird. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 413.*)

Die ätherischen Aurantiaceenöle, welche im Handel untereinander substituirt zu werden pflegen, lassen sich nach Noël in einfacher Weise von einander unterscheiden. Man bringt 5 Tropfen des betreffenden Oeles in ein trockenes Reagensglas, schüttelt mit 1 ccm concentrirter reiner Salzsäure und beobachtet die Färbung. Nach Verlauf einer Minute werden 7—8 ccm 90procentigen Weingeistes zugegeben, wobei die Färbung sich ändert, zu- oder abnimmt. Die Ergebnisse sind die folgenden, wobei die französische Nomenclatur der Kürze wegen beibehalten, der erst beschriebene Versuch mit 1, der zweite mit 2 bezeichnet ist.

Essence de néroli amer. 1) Orangegelb. 2) Gelblich, schnell in ein helles, bleibendes Rosenroth übergehend.

Essence de néroli doux. 1) Braunroth. 2) Gelblich, schnell in bleibendes Hellrosa übergehend.

Essence de petit grain. 1) Hellorangegelb. 2) Farblos.

Essence de Portugal, essence d'oranges amères. 1) Citronengelb. 2) Farblos.

Essence de cédrat distillée, essence de bergamotte distillée. 1) Dunkelbraun. 2) Violett, welches nur beim cédrat rasch in ein bräunliches Grün übergeht.

Essence de citron distillée. 1) Orangeroth. 2) Hellviolett, bald verblassend.

Cédrat, Citron, Bergamotte par expression. 1) Citronengelb. 2) Farblos. Zur Unterscheidung dieser drei Oele untereinander wird die Essenz mit der Salzsäure eine Minute lang im Sieden erhalten. Man beobachtet dann beim ersten ein dunkles Orange, auf Weingeistzusatz eine trübe gelbe Lösung, beim zweiten ein helles Orange, auf Weingeistzusatz ein helles Rosa, beim dritten ein helles Orange, auf Weingeistzusatz ein dunkles Rosa. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 415.*)

Ueber die Untersuchung von Chininsulfat hat im Auftrag der Section für Pharmacie Jungfleisch der Académie de médecine in Paris einen sehr interessanten Bericht erstattet, welcher in Folge der Mittheilungen von de Vrij über starke Beimengungen von Cinchonidinsulfat im Chininsulfat des Handels erbeten worden war.

De Vrij hatte den Zweck verfolgt, die Aerzte zum Verordnen des leicht cinchonidinfrei zu erhaltenden Chininum bisulfuricum zu bestimmen, da herkömmlicher Weise das gewöhnliche Sulfat von den Fabrikanten in der bekannten leichten, flockigen Form geliefert wird, welche durch einen mindestens mässigen Cinchonidingehalt bedingt ist, während das chemisch reine Sulfat nur in bittersalzartigen, etwa drei mal specifisch schwereren Krystallen zu erhalten ist. Mit der Zeit hat sich zu Gunsten der leichteren, aber, wie man jetzt weiss, unreineren Sorten ein allgemeines Vorurtheil herangebildet, welches so mächtig geworden ist, dass man die reineren Sorten wegen ihrer dichteren Beschaffenheit fast allerwärts zurückweist.

Dieses Vorurtheil ist nun aber doppelt schädlich geworden, seit es bei einem mässigen Cinchonidingehalte nicht mehr geblieben ist, sondern durch die Verwendung der kultivirten ostindischen, sehr stark cinchonidinhaltigen Rinden in der Fabrikation ein Chininsulfat mit sehr bedeutendem, bis zu 20 Procent betragendem Gehalt an Cinchonidinsulfat auf den Markt kommt. Da nun aber das Vorurtheil zu Gunsten der leichten, unreinen Chininsulfatsorten schwer zu besiegen zu sein scheint und es doch auf der andern Seite von hoher Bedeutung ist, dass ein so wichtiges Medikament auch in der That das enthalte, was der Arzt bei seiner Verordnung voraussetzt, so schlug de Vrij mit Anderen ein Verlassen des neutralen Sulfates und den Uebergang zum Bisulfat, Hydrochlorat oder Hydrobromat des Chinins vor, welche

alle leicht cinchonidinfrei zu erhalten sind. Allerdings kann man aus dem Bisulfat auch reines Sulfat herstellen, allein nur in der mehr erwähnten dichteren Form.

Dieser Umweg über das Bisulfat involvirt nun gleichzeitig eine erhebliche Aenderung der seitherigen Fabrikationsmethode, denn unter Beibehaltung der letztern kann nach de Vrij aus einer cinchonidinhaltigen Rinde unmöglich ein cinchonidinfreies Präparat gewonnen werden, wie denn auch die von dem genannten, hochberühmten, holländischen Chinologen vorgenommenen Untersuchungen einer ganzen Reihe von Chininsulfaten deutscher, französischer, holländischer und englischer Provenienz durchweg einen beträchtlichen Cinchonidingehalt in der That ergeben haben.

Da de Vrij der Mittheilung seiner Untersuchungsresultate die Namen der betreffenden Fabrikanten beigefügt hatte, so blieben die Reclamationen nicht aus, obgleich von de Vrij stets ausdrücklich betont worden war, dass ihm jeder Gedanke an eine geflissentliche Fälschung fern liege und er in der Unreinheit des heutigen Chininsulfates nichts anderes erblicke, als die nothwendige Consequenz der Zusammensetzung der jetzigen Rinden und der bisherigen Fabrikationsmethode, weshalb denn auch die Produkte der bestrenommirten und über jeden Verdacht einer absichtlichen Fälschung unbedingt erhabenen Firmen sich nicht anders verhielten, als diejenigen der übrigen Fabrikanten.

Die von der Fabrikation de Vrij gegenüber erhobenen Ausstellungen bezogen sich in der Hauptsache auf zwei Punkte. Einmal wurde die von ihm bei seinen Untersuchungen benutzte Methode als unzuverlässig angegriffen und weiterhin behauptet, dass die zur Zeit vorkommenden Handelssorten von Chininsulfat den Anforderungen der verschiedenen Landespharmakopöen in Bezug auf Reinheit entsprächen.

Die von de Vrij angewendete Untersuchungsmethode war die sogenannte optische von Oudemans. Man behandelt ein gegebenes Gewicht des zu prüfenden Chininsulfats mit einem Alkalitartrat, wodurch Chinin und Cinchonidin als Tartrate gefällt werden, während alle anderen Nebenalkaloïde in Lösung bleiben. Erstere werden vereinigt gewaschen, getrocknet und gewogen, worauf man eine Lösung derselben von bekanntem Gehalt herstellt und diese im Polarimeter auf ihre optische Wirkung untersucht. Da nun die optische Wirkung des Chinins von derjenigen des Cinchonidins quantitativ verschieden, die eine wie die andere aber für sich bekannt ist, so vermag man aus dem beobachteten Drehungswinkel das Verhältniss vom Chinin zum Cinchonidin nach der Ansicht von de Vrij und Oudemans sicher zu berechnen.

Jungfleisch bestätigt nun in seinem Berichte ausdrücklich, dass auch nach seinen Versuchen die eben beschriebene Methode jeder anderen bisher bekannten überlegen ist, fügt jedoch hinzu, dass sie geschickte Hände, Uebung in ihrer Anwendung und gewisse Vorsichtsmaassregeln voraussetze. Schon geringe Ablesungsfehler am Polarisator führen zu erheblich unrichtigen Schlüssen.

Man hat gefunden, dass die Tartrate von Chinin und Cinchonidin zwar sehr schwer löslich, aber nicht unlöslich sind, so dass schon ein prolongirtes Waschen derselben ihre Menge geringer erscheinen lässt, als sie in der That ist, wie denn auch in der That das Waschwasser durch Alkalien stark getrübt wird.

Aber noch mehr! Die Löslichkeit der beiden Tartrate in Wasser ist nicht genau die gleiche. Schon in Folge dieses Umstandes würde also während des Auswaschens das wirkliche Verhältniss der beiden Alkaloïde im Niederschlage alterirt, selbst wenn sie zu gleichen Theilen vorhanden wären. Allein letzteres ist ja nicht der Fall, sondern das Chinintartrat ist in bedeutend höherem Verhältniss vorhanden, als das Cinchonidintartrat, so dass, wenn auch, was ja zu allem Ueberfluss nicht stattfindet, die Löslichkeit beider die nämliche wäre und gleiche absolute Mengen derselben durch das

Waschwasser entführt würden, doch eine bedeutende Verschiebung ihres relativen Verhältnisses erfolgen müsste. Da beide Momente zusammentreffen, so muss nothwendig der gewaschene Niederschlag eine andere Zusammensetzung haben, wie der ungewaschene.

Jungfleisch hat diesem Uebelstand in einer sehr einfachen Weise begegnet, indem er nicht mit Wasser, sondern mit einer gesättigten Lösung der beiden Tartrate auswäscht. Damit verschwand denn auch sofort der Verlust beim Auswaschen. Auch die so verbesserte Methode ergab die Richtigkeit der Behauptung von de Vrij, dass die heutigen Chininsulfate stark cinchonidinhaltig seien.

Dagegen behauptet nun Jungfleisch, dass ihm ein Cinchonidingehalt von 18—25 Procent, wie ihn de Vrij und Koppeschaar zuweilen gefunden haben, wenigstens bei französischem Fabrikat nie vorgekommen sei, und er weist ferner darauf hin, dass es sehr misslich sei, aus der Untersuchung einer einzelnen Probe einen Schluss zu ziehen auf die Qualität des Produktes einer Fabrik überhaupt, da nach seinen Erfahrungen innerhalb derselben Fabrik die Qualität so zu sagen von einem Tag zum anderen wechsele entsprechend der verschiedenen Zusammensetzung der einzelnen zur Verarbeitung gelangenden Rindenposten.

Es darf nicht vergessen werden, dass das gute Zeugniss, welches Jungfleisch der optischen Bestimmungsmethode in dem vorliegenden Falle ausstellt, von ihm ausdrücklich an die Voraussetzung geknüpft wird, dass in dem Tartratniederschlag nicht etwa neben Chinin und Cinchonin doch noch ein anderer, sei es ein optisch inactiver, sei es ein quantitativ oder qualitativ optisch verschieden wirkender Körper stecke, eine hier nur gedachte Möglichkeit, welche aber inzwischen von Hesse als eine wirklich bestehende Thatsache declarirt worden ist. Dieser erklärte nämlich, dass Hydrochinin als Tartrat mit niederfalle, trotz seiner um 2 Aeq. Wasserstoff differirenden Zusammensetzung zwar angeblich dem Chinin therapeutisch gleichwerthig sei, aber in seiner optischen Wirkung zwischen Chinin und Cinchonidin in der Mitte stehe, so dass damit die Möglichkeit einer Berechnung der Mengenverhältnisse jener beiden zu einander aus dem optischen Effect, aus dem Drehungsvermögen der Lösung eben durch die Gegenwart dieses dritten Körpers wegfalle.

Bezüglich des zweiten von den Fabrikanten gegen die Ausstellungen de Vrij's erhobenen Einwurfs, dass ihr Chininsulfat ja den Anforderungen der Pharmakopöen genüge, weisst Jungfleisch auf die grosse Verschiedenheit eben dieser Ansprüche in den einzelnen Ländern, sowie auf die Thatsache hin, dass man allerdings bei Aufstellung der Prüfungsmethoden den Verhältnissen Rechnung tragend im Allgemeinen einen geringen Cinchonidingehalt nicht auszuschliessen beabsichtigte, und so z. B. in England 5 Proc. Nebenalkaloïde gestattete. Strenger ist man da, wo, wie in Frankreich und Deutschland, zu der Kerner'schen Probe gegriffen wurde, welche nach dem französischen Codex noch in besonders verschärfter Weise ausgeführt werden soll. Diese Probe beruht bekanntlich darauf, dass einmal die Sulfate der Nebenalkaloïde und speciell des Cinchonidins in Wasser erheblich leichter löslich sind, als das Chininsulfat, und dass ferner die aus den Sulfaten durch Ammoniak gefällten Nebenalkaloïde sich in einem Ueberschuss von Ammon schwieriger lösen, als das reine Chinin selbst. Wird daher eine gewisse Menge käuflichen Chininsulfats mit relativ wenig Wasser behandelt, so geht in dieses verhältnissmässig viel Cinchonidinsulfat über und es wird daher das Filtrat bis zum Wiederverschwinden der anfänglich eintretenden Fällung mehr Ammoniak verbrauchen, als wenn man mit einem reinen oder nur wenig Cinchonidin enthaltenden Chininsulfat gearbeitet hat.

Nun lässt aber der französische Codex das Chininsulfat nicht mit kaltem, sondern mit heissem Wasser behandeln, wodurch gewissermaassen eine Aufschliessung des Sulfates eintritt, bei welcher grössere Mengen Cinchonidinsulfat in Lösung gelangen, als es sonst der Fall wäre, so dass bei der so

modificirten Kerner'schen Probe ein Chininsulfat weit stärker mit Cinchonidin verunreinigt scheinen muss, als wenn man dieselbe mit kaltem Wasser ausführt. Hierdurch werden nun die Anforderungen der französischen Pharmakopöe an die Reinheit des Chininsulfats erheblich gesteigert, so dass schon ein Gehalt desselben von 2 Procent Cinchonidinsulfat jenes unbrauchbar, d. h. nicht mehr revisionsfähig erscheinen lässt.

Hier mag noch bemerkt sein, dass nach ganz neuen Behauptungen von Yvon sich noch ein anderer Umstand hinzugesellt, welcher dafür spricht, dass der französische Codex bei seiner Prüfungsvorschrift etwas über das Ziel hinausgeschossen hat. Es soll sich nämlich gezeigt haben, dass heiss bereitete Lösungen der Sulfate von Chinin und Cinchonidin beim und nach dem Erkalten ziemlich lange in einem Zustande der Uebersättigung zu verharren vermögen. Wenn nun auch die heiss bereitete Lösung vor dem Abfiltriren von dem Sulfatüberschuss nach dem Willen des Codex auf 18° abgekühlt sein soll, so erhält man also nach dem soeben Gesagten auch aus diesem zweiten Grunde ein an Sulfaten und speciell an Cinchonidinsulfat viel reicheres Filtrat, als wenn kalt operirt wurde.

Unter diesen Umständen erachtet Jungfleisch die nach dem französischen Codex ausgeführte Prüfung des Chininsulfates für völlig ausreichend und ein seinen Anforderungen entsprechendes Präparat für hinlänglich rein, erklärt aber gleichzeitig die Annahme von de Vrij, dass der Codex ein absolut reines Chininsulfat verlange, für irrthümlich, da ja der Text ausdrücklich von einer Zurückweisung „unzulässiger Mengen" fremder Alkaloïde spreche.

Schliesslich wendet sich der Bericht Jungfleisch's der Besprechung des Befundes der in grosser Zahl aus Pariser Apotheken entnommenen Proben von Chininsulfat zu. Unter etwa 70 Proben befanden sich nur 5—6, welche von unbefriedigender Reinheit waren. Allerdings sind aber diese Versuche vor einigen Jahren zu einer Zeit gemacht worden, in welcher die Fabrikanten fast ausschliesslich sogenannte China cuprea verarbeiteten, deren Armuth an Cinchonidin bekannt ist, so dass über den heutigen Reinheitsgrad des Chinins der französischen Apotheken aus diesen Angaben absolut nichts zu entnehmen ist.

Im Uebrigen schliesst sich Jungfleisch vollständig dem Wunsche von de Vrij an, dass man unter Befolgung neuer Methoden, d. h. mittelst des Umweges über das Bisulfat ein reines Chininsulfat herstellen und ungeachtet seiner dichteren Form im Handel und bei ärztlicher Verordnung bevorzugen solle, da ein so wichtiges Medikament doch unbedingt das sein soll, wofür es sich ausgiebt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 43.*)

Anmerkung des Referenten. In obigem Referate ist vielfach über den Rahmen und Inhalt des Originales hinausgegangen worden, um ein vollständiges Bild der behandelten Streitfrage zu geben, welche erst in den allerjüngsten Zeiten nach manchen Seiten hin weiter ausgesponnen worden ist.

Dr. *G. V.*

Ausländische Drogen.

Santelholz-Oel. — Aufmerksam gemacht durch den Umstand, dass vor einiger Zeit in den Preislisten der Drogisten ein als „westindisches" bezeichnetes Santelholzöl erschien, welches für ein Drittel des Preises als echtes Oel angeboten wurde, untersuchte E. M. Holmes die verschiedenen Oele des Handels. In der Einleitung beschreibt er die Bäume des Genus der Santalaceen und deren Verbreitung und führt dann noch die verschiedenen Sorten von Santelholz, welche im Handel zu treffen sind, auf. Von den verschiedenen Holzsorten werden jedoch, wie es scheint, nur zwei zur Oelbereitung benutzt. Santalum album, welches das ostindische und Marcassar-Oel, und Venezuela-Holz, welches das westindische Oel liefert. Das letztere Holz entstammt übrigens keiner Santalacee, sondern einer Rutacee. Holmes

untersuchte eine englische und fünf deutsche Proben von Oel und fand das spec. Gew. wie folgt:

1)	Deutsches Oel	0,9797	aus	ostindischem Holz,
2)	- -	0,9754	-	- -
3)	- -	0,9756	-	- -
4)	- -	0,9738	-	Marcassar- -
5)	- -	0,9650	-	westindischem -
6)	Englisches -	0,9713	-	ostindischem -

Für die Unterscheidung von Cedernöl, dessen spec. Gew. auch niedriger ist, giebt Holmes noch eine Anzahl chemischer Reactionen an, von denen besonders das Verhalten gegen concentrirte Zinkchloridlösung hervorzuheben ist. Dieses Reagens lässt Cedernöl unverändert, macht dagegen das Santelholzöl gelatiniren. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 819.*)

Neue Handelssorte der Ratanha. — Die drei Ratanha-Sorten, welche auf den Londoner Markt kommen, sind Peru-, Savanilla- und Para-Ratanha. Diesen gesellt sich, wie Holmes berichtet, in neuerer Zeit eine aus Guayaquil in Ecuador importirte Sorte hinzu, welche sich anders im Aussehen als die genannten verhält. Es ist eine grosse holzige Wurzel, von 1—2 Zoll im Durchmesser in den grösseren Stücken und über 0,5 Zoll in den kleineren Wurzeln, alle sind stark gedreht, die Rinde ist rothbraun mit schwarzen Streifen, von faseriger Structur und dünn im Vergleich zum Marke; auf der Oberfläche ist sie mit kleinen Warzen besetzt.

Der Tanningehalt der neuen Handelssorte ist höher als der irgend einer anderen, Holmes glaubt jedoch, dass die Stammpflanze keine Krameria sein könne, da die meisten Pflanzen dieser Gattung keine Straucher seien, während die hier vorliegende Wurzel von einem Baum oder einem grossen Strauch stammen müsse. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 878.*)

Nance-Rinde. — Von F. Holberg ist die sogenannte Nance-bark, eine als Gerbstoffmaterial in Nordamerika verwendete Rinde unbekannter Abstammung, die aus Mexiko eingeführt wird, untersucht worden. Alkaloïde konnten nicht aufgefunden werden, in dem wässerigen Auszuge fand sich dagegen ein indifferenter, nicht glycosidischer Körper, der nicht näher beschrieben ist. Der alkoholische Auszug beträgt 28,26 Procent; die grösste Menge des Tannins geht in ihn über; die Menge des Tannins wurde durch eine besondere Bestimmung zu 26 Procent gefunden. (*Amer. Journ. of Pharm. 1886, Seite 240.*)

Xantorrhiza apiifolia l'Herit. — Ueber das Rhizom dieser Pflanze liegt eine Analyse von Samuel S. Jones vor, welche ausser den gewöhnlichen Pflanzenbestandtheilen flüchtiges Oel, Harz und 0,280 Proc. Alkaloïd anführt. Das gereinigte Harz löst sich in 23 Theilen Alkohol, leichter noch in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroleumäther. Die Versuche, welche mit dem abgetrennten Alkaloïd angestellt wurden, ergaben, dass dasselbe kein Berberin, dagegen ein anderes, jedoch nicht weiter bestimmtes Alkaloïd sei. (*Amer. Journ. of Pharm. 1886, Nr. 4.*)

Eugenia Pimenta. — Die Blätter von Eugenia Pimenta, folia pimentae, analysirte W. Warner Abell. Er erhielt 0,5 Procent flüchtiges Oel, ähnlich demjenigen von Myrcia acris, ferner 0,4 Procent Tannin. Als Extractionsmittel der Blätter dient am besten verdünnter Alkohol, mit welchem eine Tinctur und ein Fluidextract hergestellt wurde. (*Amer. Journ. of Pharm. 1886, Nr. 4.*)

Lignum Santali. — Eine Arbeit von W. Kirkby über diesen Gegenstand schliesst sich der schon erwähnten von Petersen an. Beide Forscher sind unabhängig von einander zu ähnlichen Resultaten gekommen. Wegen der anatomischen Zeichnungen und der Beschreibung muss auf das Original verwiesen werden. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 859.*) Dr. *O. S.*

C. Bücherschau.

Le Beurre et ses falsifications de Dr. Ch. Schmitt. Lille, Imprim. Castiaux. 1886. — Die hier vorliegende, von der französischen Ackerbaugesellschaft preisgekrönte kleine Schrift verfolgt den Zweck, angesichts des in Frankreich beabsichtigten Edictes gegen Butterfälschung alle betheiligten Kreise über die wichtigsten bei der Beurtheilung in Betracht kommenden physikalischen und chemischen Eigenschaften der reinen Butter einerseits, der Falsificate andererseits in knapper Form zu unterrichten. Es ist dabei sowohl die Bestimmung der festen und unlöslichen, als auch der flüchtigen und löslichen Fettsäuren in Betracht gezogen, nicht minder auf die Verhältnisse des specifischen Gewichtes, sowie auf Farbstoffzusätze Rücksicht genommen, und endlich in tabellarischer Form auf die bei reinem Produkt möglichen Grenzzahlen hingewiesen. Es handelt sich also nicht sowohl um Mittheilung neuer, als um eine zweckmässige Zusammenstellung und Besprechung bekannter Thatsachen in recht praktischer, der speciellen Bestimmung der Schrift angepasster Form. *Vulpius.*

Gaea. Natur und Leben. Zeitschrift zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse, sowie der Fortschritte auf dem Gebiete der gesammten Naturwissenschaften, herausgegeben von Dr. Herm. J. Klein. Leipzig. Ed. Heinr. Mayer. — Seit unserer letzten Besprechung sind Heft 5 bis 8 ausgegeben worden, in denen eine Reihe interessanter, belehrender Arbeiten, Auszüge und Berichte niedergelegt sind. Die Geographie betreffend finden wir zunächst einen Auszug aus Dr. M. Buchner's in der Gesellschaft für Erdkunde in Berlin gehaltenem Vortrage über das Kamerungebiet, in dem derselbe auf Grund eigner Anschauung und Beobachtung sich über Klima, Bodenverhältnisse, Vegetation, Fauna, Einwohner und deren Leben und Gewohnheiten ausspricht. Er betrachtet den wirthschaftlichen Werth des Gebietes zur Zeit noch als einen geringen, erhofft aber von einer directen Verbindung mit den Producenten im Innern eine erhebliche Steigerung. Dr. J. H. Thomassen erörtert die Bedeutung und den Werth des von Freiherrn von Richthofen herausgegebenen „Führers für Forschungsreisende“, in dem der geniale Durchforscher Chinas die allgemeinen Aufgaben des wissenschaftlichen Reisens von grossen Gesichtspunkten aus prüft, eingehend auf das hinweist, was vorzugsweise zu beachten und zu erstreben. Weiter finden wir Auszüge aus verschiedenen Reiseberichten (Nordenskjöld's Grönland-Expedition, Farini's Bereisung der Wüste Kalahari), eine Abhandlung über die Staubfälle im Passatgebiete des nordatlantischen Oceans von Capitän Dinklage (Hamburger Seewarte) etc. Das fünfte Heft bringt den Schluss der Abhandlung von Dr. Daffner über „kalte und warme Quellen“, in dem die artesischen Brunnen, die intermittirenden Quellen und der Einfluss der Erdbeben auf Thermen näher erörtert werden. Von weiteren grösseren Arbeiten aus dem Bereiche der Physik, Chemie etc. erwähne noch die von Herm. Schulz, „zur Samen-Physik“ (Fortsetzung und Schluss), Selenologische Fragmente von J. Plassmann, der Einfluss des Mondes auf die Witterung, über Farbenblindheit von A. Kirchmann, über die Hirschberger Kugelblitze von Graf Pfeil, über Wellensysteme der festen Erdoberfläche von E. Sasse, über den Werth der verschiedenen Metalle in ihrer Verwendung zu Blitzableitern, über Ernährung und Nahrungsmittel, Bestimmung der im Handel vorkommenden Farbstoffe u. s. w. Den neueren naturwissenschaftlichen Beobachtungen und Entdeckungen ist in den einzelnen Heften wie bisher stets Rechnung getragen, unter der Rubrik „vermischte Nachrichten“ werden neue darauf bezügliche Instrumente, Einrichtungen etc. beschrieben, den Schluss bildet eine Besprechung der einschlägigen literarischen Erscheinungen. *Bertram.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 17. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem Pharmaceutischen Institute der Universität Strassburg.

Ueber den Milchsaft einiger Euphorbiaceen.

Von G. Henke aus Schrimm.

Cap. I. Historisches.

Das Euphorbium, der eingetrocknete Milchsaft von Euphorbia resinifera Berg ist schon seit Anfang unseres Jahrhunderts verschiedenen Untersuchungen unterworfen worden.

Unsere bisherigen Kenntnisse über diesen Milchsaft leiden jedoch so sehr an Widersprüchen, dass sie nicht geeignet sind, ein klares Bild über die Zusammensetzung dieses medicinisch noch häufig angewendeten Produktes zu geben.

Den chemisch interessantesten Körper, das Euphorbon, hatten schon 1864 Dragendorff und Alberti (1, p. 215; 3, p. 103) bei der Untersuchung von Warzen, welche sich aus hundertjähriger Euphorbium-Tinctur abgeschieden hatten, unter der Hand. Ihr Produkt, welchem sie übrigens keinen weiteren Namen beigelegt, war, wie wir später noch näher sehen werden, nicht ganz reines Euphorbon.

Vier Jahre später wurde dieses Präparat von Flückiger (4, p. 82; 5, p. 809), welcher es ebenfalls noch nicht ganz rein erhalten hatte, dargestellt und ihm zuerst der Name „Euphorbon" beigelegt. Die von dem reinen Euphorbon abweichenden Reactionen und Eigenschaften sollen weiter unten näher besprochen werden.

1872 stellte auch Buchheim (6, p. 1; 7, p. 559; 8, p. 146; 9, p. 801) das Euphorbon in nicht ganz reinem Zustande und ohne seine Eigenschaften eingehender zu besprechen, dar.

Die letzte Bearbeitung des Euphorbons endlich haben wir von Hesse (10, p. 193) aus dem Jahre 1878. Auch diesem Chemiker

war, wie wir sehen werden, die absolute Reindarstellung dieses Körpers nicht gelungen.

Von den übrigen, das officinelle Euphorbium zusammensetzenden Stoffen nehmen unsere Aufmerksamkeit die Harze wie Gummiarten, das Kautschuk und die Aepfelsäure-Salze ebenfalls in Anspruch.

Braconnot (17, p. 48) fand im Jahre 1808 37 Procent Harz, während 1840 Johnston (12, p. 364) und 1834 H. Rose (13, p. 52; 14, p. 369) die Harze ebenfalls näher untersuchten. Ihre Resultate müssen jedoch als werthlos angesehen werden, da alle drei nicht die reinen Produkte, sondern Gemenge von Euphorbon mit Harz der Untersuchung unterzogen hatten.

Aus diesem Grunde wird auch die Erklärung der Rose'schen Formeln, welche Heldt (15, p. 60; 16, p. 114) im Jahre 1847 aufgestellt hatte, hinfällig.

Flückiger (4, p. 82; 5, p. 809) war der erste, welcher das Harz vom Euphorbon und den übrigen Stoffen getrennt hatte, ebenso Buchheim (6, p. 1; 7, p. 559; 8, p. 146; 9, p. 801). — Auf eine Vergleichung ihrer Präparate mit den meinigen soll später näher eingegangen werden.

Im Jahre 1800 fand zuerst Laudet (11, p. 333; 17, p. 45) im Euphorbium 23,3 Procent Gummi, welche Behauptung 1809 von Braconnot bestritten, von Pelletier (18, p. 502) aber, welcher ebenfalls, wenn auch nur 2 Procent Gummi gefunden hatte, bestätigt wurde.

Flückiger (4, p. 82; 5, p. 809) konnte nur eine Gummiart, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxal- und Schleimsäure lieferte und mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, sehr leicht alkalische Kupfertartratlösung reducirte, darstellen. Die Gegenwart einer zweiten konnte er nicht constatiren.

Die äpfelsauren Salze hatte Braconnot (17, p. 48) im käuflichen Euphorbium zuerst im Jahre 1808 nachgewiesen, ihre Eigenschaften aber nicht näher geprüft; erst Flückiger (4, p. 86) bespricht diese Säure ausführlich und giebt ihre Reactionen sowie Zersetzungsprodukte genau an.

Mit dem bis hierher Aufgeführten sind die wichtigsten Daten mitgetheilt, die uns bis jetzt über die Bestandtheile des officinellen Euphorbiums bekannt waren.

Flückiger (4, p. 101) untersuchte im Jahre 1868 den frischen Milchsaft einer aus dem Sudan stammenden Euphorbie, welcher in

der ägyptischen Abtheilung der Ausstellung zu Paris gezeigt wurde, auf Euphorbon, und erhielt einen in langen Prismen krystallisirenden Stoff, welcher sich durch einige Reactionen von dem durch Flückiger dargestellten Euphorbon unterschied, und, wie wir später sehen werden, ein reineres Produkt gewesen sein muss.

Der frische Milchsaft von Euphorbia Cyparissias wurde ohne nähere Angabe der Bereitungsweise von John (21, p. 14) untersucht und darin 13,8 Procent scharfes Harz, 2 Procent Kautschuk und 2,75 Procent Gummi gefunden.

Weiss und Wiesner hatten ebenfalls im Jahre 1861 den frischen Milchsaft dieser Wolfsmilchart untersucht und neben 15,72 Procent Harz, 2,73 Procent Kautschuk noch 3,64 Procent eines Gemenges von zwei Gummiarten gefunden, von denen die eine Stärkegummi, die andere ein dem Arabin ähnliches Gummi sein soll. Ueber die Resultate kann man sich a priori kein Urtheil bilden, weil sie ihre Untersuchungsmethode nicht angaben.

Dessaignes (22, p. 25) wies 1854 die Aepfelsäure in Euphorbia Cyparissias ebenfalls nach.

Der Untersuchung Petzolt's über die in Nordamerika einheimische Euphorbia Ipecacuanha L., ebenso der Arbeit Zollickofer's (24, p. 125) über die in Florida und Canada vorkommende Euphorbia maculata L. ist für vorliegenden Zweck nichts zu entnehmen.

1862 hatten Weiss und Wiesner (25, p. 125) auch den frischen Milchsaft von Euphorbia platyphylla L. untersucht und, ohne die Methode der Darstellung dieser Körper anzugeben, 8,12 Procent Harz, 2,15 Procent Gummi und 0,73 Procent Kautschuk gefunden.

Auch Oehlenschläger (26, p. 237; 27, p. 286) fand in Euphorbia helioscopia L. Gummi wie Aepfelsäure und zwei Harze, doch ohne dieselben genauer zu analysiren, noch eingehender zu besprechen.

Cap. II. Milchsaft von Euphorbia resinifera Berg.

A. Das Euphorbon.

1) Darstellung und Eigenschaften.

Da man sich aus der vorhin angeführten Literatur noch kein Urtheil über die Eigenschaften des reinen Euphorbons bilden kann, so wurde versucht, diesen interessantesten Bestandtheil des officinellen Euphorbiums rein darzustellen und genauer zu studieren.

Vier Kilo fein gepulvertes Euphorbium, welches von dem Hause Gehe & Comp. in Dresden bezogen war, wurden in der Kälte mit Petroleumbenzin, dessen Siedepunkt zwischen 60 und 70° lag, einige Male durchgeschüttelt, die Flüssigkeit darauf abgegossen und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis eine Probe des verdunsteten Petroleumbenzins keinen Rückstand mehr hinterliess. Der Milchsaft wird nur zum Theil gelöst. Die von dem Rückstande abgegossenen Lösungen werden vereinigt, filtrirt und der freien Verdunstung überlassen. Nach Verflüchtigung des Lösungsmittels hatten sich am Rande der Schale schöne, durchsichtige Krystallnadeln von Euphorbon angesetzt, während der übrige Theil der Substanz aus gelb gefärbten, krystallinischen Warzen bestand. Wurden die Krystalle von den warzigen Massen getrennt und letztere wiederholt mit kaltem Petroleumbenzin behandelt, so konnte das Euphorbon allerdings rein erhalten werden. Da jedoch bei diesem Verfahren stets Verluste an Substanz eintraten, so musste ein anderes Reinigungsverfahren angewendet werden.

Zuerst wurde von den gelben Warzen das daran hängende Benzin durch längeres Digeriren auf dem Wasserbade entfernt und dann alles in Aether gelöst. Der ätherischen Lösung wurde so lange verdünnter Weingeist hinzugesetzt, bis eine geringe Trübung eintrat, hierauf filtrirt und bei Seite gesetzt. Es schied sich nach kurzer Zeit eine gelbe und harzartige Masse in geringer Menge ab, welche mit dem in Benzin unlöslichen Rückstande des Euphorbiums vereinigt wurde.

Die abgeschiedene Lösung hinterliess nach dem Verdunsten einen schneeweissen, butterartigen Rückstand, welcher über concentrirter Schwefelsäure getrocknet und kalt in Petroleumbenzin gelöst, nach der Verflüchtigung des letzteren vollständig aus glänzenden Krystallnadeln bestand. Diese wurden jetzt, da noch einige, besonders am oberen Rande der Schale, etwas gelb erschienen, nochmals in heissem Benzin gelöst und zum Krystallisiren in den Keller gesetzt. Nachdem sich das Lösungsmittel verflüchtigt hatte, konnte man in der Krystallisationsschale zwei Theile unterscheiden:

1) am Rande und an den Wandungen des Gefässes $^1/_2$ — 1 cm lange Nadel-Gruppen;

2) am Boden der Schale eine schneeweisse, glasige und undurchsichtige Masse.

Von beiden Proben wurden nun wiederholt die Schmelzpunkte bestimmt und zwischen 67 bis 68 ° C. liegend befunden.

Obgleich dieses Resultat wohl berechtigte, beide Körper für identisch zu halten, so wurde die glasige Masse doch noch einmal der Krystallisation unterworfen.

Abermals wurden am Rande und an den Wandungen des Gefässes Krystallnadeln erhalten, während sich auf dem Boden wiederum dieselbe Masse abgeschieden hatte. Bei dritter Krystallisation wurde endlich auch der letzte Rest der Masse in Krystallen erhalten.

Die gesammte Substanz wurde in der Kälte in einem grossen Ueberschusse von Benzin gelöst und langsam verdunsten gelassen. Nach einigen Tagen war die Schale voll der schönsten Krystallnadeln. Der Grund des Ausscheidens der glasigen Masse lag demnach in der zu starken Concentration der Lösung und der zu schnellen Verdampfung des Petroleumbenzins.

Eine abermalige Bestimmung des Schmelzpunktes, sowohl der Krystalle aus Benzin, wie auch einer aus Aether umkrystallisirten Probe derselben, ergab das frühere Resultat, nämlich Schmelpunkt 67 bis 68 ° C. Eine Lösung dieses Euphorbons in viel überschüssigem Petroleumbenzin, welche im Keller unter einer geräumigen Glasglocke langsam verdunstete, ergab einzelne klare und durchsichtige Krystallnadeln bis zu 4 cm Länge. Die ganze Ausbeute an reinem Euphorbon betrug von 4 Kilo angewandter Substanz 462 g.

Die Elementar-Analyse ergab:

I. 0,3101 mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,3411 Wasser und 0,9350 Kohlensäure.

II. 0,2540 gaben 0,2794 Wasser und 0,7658 Kohlensäure, was der Formel $C^{20}H^{36}O$ entspricht.

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C^{20}	240	82,192	82,230	82,204
H^{36}	36	12,329	12,232	12,220
O	16	5,479	5,538	5,576.

Die Lösungen des Euphorbons lenken die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab. Es war hierbei:

Aeussere Temperatur	= + 18 °,
Drehungswinkel	= + 4°,51,
Länge des Rohres	= 1 Decimeter,
Lösung in Chloroform	= 20 Procent,
Spec. Gew. der Lösung bei 18 ° C.	= 1,42,

also $$\frac{100 \cdot \alpha}{1 \cdot p \cdot d} = \frac{451}{1 \cdot 20 \cdot 1{,}42},$$

demnach: $$(\alpha)\,D = +\,15^0{,}88.$$

Das specif. Gewicht der Lösung wurde vermittelst des Piknometers bestimmt.

Das Euphorbon schmilzt zwischen 67 bis 68° C., bildet weisse, glänzende, luftbeständige Krystalle ohne Geschmack und ist in seinen Lösungen neutral. Es löst sich sehr leicht in Petroleumäther, Siedepunkt 30 bis 100°, Chloroform, Aether, Alkohol, Benzol, Aceton und 90 Vol.-proc. Weingeist, weniger leicht in verdünntem.

Von verdünnten Säuren, kohlensaurem Natron, Ammoniak, Kali- sowie Natronlauge, alkoholischer Chlorzinklösung wird es nicht verändert.

Von heissem Wasser sind 10000 Theile zur vollständigen Lösung erforderlich.

Essigsäure-Anhydrid löst es in der Kälte nicht, unter Anwendung von Wärme aber bildet es eine hellgelbe Flüssigkeit, aus der auf Zusatz von Wasser ein gelber Körper abgeschieden wird.

Löst man Euphorbon in einer Auflösung von Chromsäure in Eisessig und erwärmt, so tritt unter sehr heftiger Kohlensäure-Entwickelung vollständige Oxydation des Euphorbons ein.

Salpetersäure von 1,20 specifischem Gewicht färbt das Euphorbon in der Kälte gelb, löst es aber beim Kochen und unter Anwendung eines grossen Ueberschusses an Säure zu einer gelben Flüssigkeit, aus der Wasser einen stickstoffhaltigen Körper abscheidet.

Von rauchender Salpetersäure wird es sofort unter heftiger Einwirkung zu einer rothen Flüssigkeit gelöst, aus der mit Wasser ebenfalls ein stickstoffhaltiger, hellgelber Niederschlag abgeschieden wird.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Euphorbon in der Kälte ziegelroth und löst es beim gelinden Erwärmen mit rother Farbe; durch Zusatz von Wasser wird alsdann ein grauer, schmieriger Körper abgeschieden.

Concentrirte Salzsäure ist ohne Einwirkung auf das Euphorbon; ebenso trocknes Salzsäuregas, wenn man es auch ununterbrochen in eine alkoholische Auflösung leitet.

Brom wirkt sehr heftig auf das Euphorbon ein und bildet damit eine dunkelrothe Flüssigkeit.

Durch schmelzendes Kali erleidet das Euphorbon zunächst keine tiefer gehenden Veränderungen.

Erhitzt man Euphorbon vorsichtig, so sublimirt es; wird das nicht krystallinische Sublimat in Benzin gelöst, so krystallisirt es wieder und schmilzt zwischen 67 bis 68° C.

Der trocknen Destillation unterworfen, giebt das Euphorbon eine hellgelbe dicke Flüssigkeit, welche alsbald harzartig erstarrt.

Wird das Euphorbon in concentrirter Schwefelsäure gelöst, so tritt auf Zusatz von etwas Salpetersäure oder Salpeter keine violette, sondern eine schmutzigbraune Färbung ein.

Verhalten des Euphorbons gegen Essigsäureanhydrid.

Wurde ein Theil Euphorbon mit 20 Theilen Essigsäureanhydrid sechs Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre bei 150 bis 200° C. erhitzt und die Lösung dann mit viel Wasser versetzt, so schied sich ein gelblicher Niederschlag aus, der nach längerem Auswaschen die Eigenschaften des unveränderten Euphorbons zeigte.

Verhalten zu Brom.

Ein Theil des Euphorbons wurde in Chloroform gelöst und so lange mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, bis sich die Farbe des Gemisches bei 100° nicht mehr änderte. Die so erhaltene gelbrothe, helle und klare Flüssigkeit wurde im Wasserbade zur Trockne verdunstet und hinterliess eine gelbe harzige Masse, in welcher auch nach sorgfältigem Auswaschen Brom nachgewiesen werden konnte.

In Petroleumbenzin löste sich diese Masse nicht vollständig. Das in Benzin Unlösliche ging theilweise mit Alkohol, der Rest mit Aether in Lösung.

Es liegt hier also ein Gemisch verschiedener Körper vor, welche nicht krystallinisch erhalten werden konnten, sondern alle harzartige und gelbliche Produkte lieferten. Von einer näheren Untersuchung wurde deshalb abgesehen.

Verhalten gegen Salpetersäure.

Uebergiesst man Euphorbon mit rauchender Salpetersäure, so geht die ganze Substanz unter heftigem Aufschäumen und starker Entwickelung von rothen Dämpfen in Lösung.

Versetzt man diese klare hellrothe Lösung mit Wasser, so entsteht ein starker Niederschlag. Derselbe stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein hellgelbes, leichtes Pulver dar.

Auf ein glühendes Platinblech gebracht, verpufft eine Probe desselben unter starker Feuererscheinung. — Es lässt sich Stickstoff in demselben nachweisen. Behandelt man diesen stickstoffhaltigen Körper in der Kälte oder Wärme mit Petroleumbenzin, so geht nichts davon in Lösung, ebenso verhält er sich gegen Wasser und Schwefelkohlenstoff.

Chloroform, Methylalkohol, Essigäther, absoluter Alkohol, Mischungen von Alkohol und Aether, von Alkohol, Aether und Chloroform lösen diesen Körper sehr leicht, hinterlassen aber alle nach dem Verdunsten nur gelbe, spröde, nicht krystallinische Rückstände.

In Benzol ist der Körper nur theilweise löslich. Weder der Rückstand noch die Lösung lieferte ein krystallinisches Produkt.

Ebenso verhält sich dieser Körper zu Aether.

Von einer wässerigen Natroncarbonatlösung wird das Nitroprodukt schon in der Kälte unter Hinterlassung eines geringen, aus Chloroform und Alkohol nicht krystallisirenden Rückstandes mit schön rother Farbe, beim Erwärmen aber, unter Entwicklung eines angenehmen Geruches nach Nitrobenzol zu einer rothen Flüssigkeit gelöst. Lässt man dieselbe erkalten und fügt tropfenweise Salzsäure hinzu, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher ausgewaschen und getrocknet sich vollständig in Aether, aber nur zum Theil in Chloroform löst.

Alle Krystallisationsversuche ergaben ein negatives Resultat.

Auch in dem so behandelten Produkt konnte noch Stickstoff nachgewiesen werden.

Durch längeres Behandeln mit concentrirter kochender Salpetersäure von 1,20 specifischem Gewicht wird aus Euphorbon eine ähnliche amorphe Substanz erhalten, welche auch die Eigenschaften des oben beschriebenen Körpers zeigt.

Verhalten zu Chromsäure.

30 g Euphorbon wurden mit einem Gemisch aus 120 g Kaliumbichromat, 165 g concentrirter Schwefelsäure und 330 g Wasser in einem Kolben übergossen und das Gemenge einen Tag lang, unter Anwendung eines Rückflusskühlers, im Kochen erhalten. Es trat Reduction der Chromsäure ein. Die grüne Flüssigkeit wurde von dem körnigen Oxydationsprodukte abfiltrirt und mit Aether einige Male ausgeschüttelt. Verdunstet hinterliess der Aether keinen Rückstand.

Von der mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit wurden ungefähr drei Viertel abdestillirt, das farblose, saure Filtrat mit Kalk-

wasser versetzt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der Rückstand mit Wasser ausgezogen gab eine starke Reaction auf Essigsäure.

Das nach dem Abdestilliren zurückgebliebene letzte Viertel der grünen Flüssigkeit wurde auf dem Dampfbade zur Trockne verdunstet und mit heissem absoluten Alkohol ausgezogen. Verdunstet hinterliess der Alkohol nichts.

Das körnige Oxydationsprodukt des Euphorbons wurde ausgewaschen und in der Wärme in Natronlauge gelöst. Die rothbraune Flüssigkeit giebt, mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure versetzt, einen gelben flockigen Niederschlag, welcher nach vollständigem Auswaschen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der Wärme eine gelbe trübe Lösung bildete. Mit etwas Bolus versetzt, liess sich die Lösung klar filtriren und gab auf Zusatz von Salzsäure einen flockigen, hellgelben Niederschlag, welcher nach dem Austrocknen über Schwefelsäure ein gelbes, bitter schmeckendes Pulver darstellt und in seinen Lösungen Lackmuspapier nicht verändert.

Dieses Oxydationsprodukt löst sich sehr leicht und mit gelber Farbe in Aether, Chloroform, absolutem Alkohol, Weingeist, Benzol und gewöhnlicher Essigsäure. Ebenso leicht, wenn auch etwas trübe, in Ammoniak und den Alkalien.

Sämmtliche Lösungen hinterlassen beim Eindampfen nur amorphe Rückstände.

Mit weingeistiger Lösung von essigsaurem Calcium, -Blei und -Kupfer, bildet die alkoholische Auflösung dieses Körpers unkrystallinische Niederschläge.

Verhalten gegen Phosphorsäureanhydrid.

Je 5 g Euphorbon wurden mit 15 g Phosphorsäureanhydrid in einem Fractionskolben ganz allmählich erhitzt. Das Gemisch schmolz sehr bald zu einem schwarzbraunen Liquidum. Bei stärkerem Erhitzen ging eine nach Petroleum riechende, braune schmierige Flüssigkeit über.

Diese wurde zur vollständigen Entwässerung mit trockenem Chlorcalcium geschüttelt und zur Entfernung der mit überdestillirten geringen Mengen von Phosphor anfangs so lange mit Kupfer und nachher mit metallischem Natrium destillirt, bis beide Metalle von der Flüssigkeit nicht mehr verändert wurden.

Die so erhaltenen und von Wasser und Phosphor befreiten Kohlenwasserstoffe gingen zwischen 80 und 350° über und wurden jetzt durch wiederholt fractionirte Destillation von einander getrennt.

180 g Euphorbon gaben gegen 60 g rohe und 30 g von Wasser und Phosphor befreite Kohlenwasserstoffe.

Die zwischen 80 bis 135° übergegangenen Destillate wurden weder von rauchender Salpeter- noch rauchender Schwefelsäure gelöst; dieselben mussten also der Fettreihe angehören.

Die Destillate von 135 bis 350° waren gelb gefärbt und wurden dagegen zum Theil sowohl von rauchender Salpeter- wie Schwefelsäure gelöst, was dafür spricht, dass wir es hier mit einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Fett- und der aromatischen Reihe zu thun haben.

Um erstere von einander zu trennen, wurde das gesammte von 135 bis 350° übergegangene Destillat mit rauchender Schwefelsäure tüchtig geschüttelt und der Ruhe überlassen. Nachdem sich die fetten Kohlenwasserstoffe auf der Säurelösung als klare Schicht gesammelt hatten, wurden sie mit den übrigen von 80 bis 135° übergegangenen Antheilen vereinigt und wiederholt mit Natrium der fractionirten Destillation unterworfen. Das ganze Destillat liess sich nun leicht in zwei Hauptfractionen, von denen die erste zwischen 95 bis 100° und die zweite zwischen 122 bis 126° siedete, trennen.

I. Destillat zwischen 95 bis 100°. Durch wiederholtes Fractioniren dieses Destillates erhielt ich gegen 5 g eines Kohlenwasserstoffs, der constant zwischen 97 bis 98° siedete und dessen specif. Gewicht bei 22° = 0,6758 und bei 16° = 0,7121 betrug.

I. 0,2394 mit Kupferoxyd verbrannt ergaben 0,736 Kohlensäure und 0,3474 Wasser.

II. 0,2038 gaben 0,6265 Kohlensäure und 0,2962 Wasser, wofür als einfachster Ausdruck die Formel C^7H^{16} gesetzt werden kann, denn es ist:

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C^7	= 84 — 84	83,834	83,837
H^{16}	= 16 — 16	16,123	16,148.

Die Dampfdichte wurde nach der Methode von Hofmann bestimmt und bei 160° = 3,62 gefunden; dies entspricht der Formel C^7H^{16} annähernd.

Wegen des geringen Materials konnten keine Derivate dieses Kohlenwasserstoffs dargestellt werden, doch beweisen wohl der Siede-

punkt sowie das specifische Gewicht, dass wir es hier mit dem normalen Heptan

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^3$$

zu thun haben.

II. Destillat zwischen 122 und 126°. Durch wiederholte Destillation dieses Kohlenwasserstoffs gingen 3,5 g eines constant bei 124° siedenden Destillates über.

Das spec. Gew. desselben betrug bei 170° = 0,7032 und bei 21° = 0,6998.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,1156 lieferten 0,3566 Kohlensäure und 0,1650 Wasser.

II. 0,1132 gaben 0,3491 Kohlensäure und 0,1618 Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel des Octylwasserstoffs C^8H^{18}, denn es ergiebt sich:

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C^8	= 96 — 84,207	84,083	84,107
H^{18}	= 18 — 15,793	15,830	15,883.

Die Dampfdichte wurde bei 130° = 3,89 gefunden und entspricht annähernd der Formel C^8H^{18}, welche 3,94 verlangt. Auch hier konnten wegen des unzulänglichen Materials keine den Kohlenwasserstoff näher charakterisirenden Derivate dargestellt werden, doch sprechen auch hier sowohl der Siedepunkt wie das specifische Gewicht für das normale Octan

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^3.$$

Die Quantitäten der übrigen Antheile, welche bei der Destillation der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe erhalten wurden, waren auch so unbedeutend, dass eine genaue Charakterisirung derselben zur Unmöglichkeit wurde.

Die Auflösung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in rauchender Schwefelsäure wurde mit viel Wasser gemischt und das Gemenge bis zu drei Viertel seines Volumens abdestillirt. Es ging mit den Wasserdämpfen eine beträchtliche Menge an Kohlenwasserstoffen über; diese wurden aus der wässerigen Mischung durch öfteres Ausschütteln mit Aether geschieden, der letztere abgedunstet und die zurückgebliebenen Kohlenwasserstoffe wiederholt über metallischem Natrium der fractionirten Destillation unterworfen.

Der Hauptheil des Produktes ging zwischen 130 und 140° über; bei weiterem Fractioniren siedete die Hauptmasse constant zwischen 136 und 137° und lieferte 11 g Ausbeute.

I. 0,1952 Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,6460 Kohlensäure und 0,1809 Wasser.

II. 0,205 ergaben 0,6787 Kohlensäure und 0,189 Wasser.

Hieraus resultirt die Formel C^8H^{10}, denn es ist:

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C^8 — 96 — 90,57	90,266	90,300
H^{10} — 10 — 9,43.	10,297	10,244.

Die Dampfdichte bei 160° ausgeführt, ergab 3,88, während die Formel $C^8H^{10} = 3{,}67$ verlangt.

Da dieser Kohlenwasserstoff nur Xylol sein konnte, so versuchte ich einige charakteristische Derivate daraus darzustellen, um sicher zu sein, welches der Xylole ich hier vor mir hatte.

Nach Angabe Fittig's (2, p. 309) schüttelte ich einen Theil des Kohlenwasserstoffs mit einem Gemisch von 2 Volumen concentrirter Schwefelsäure und 1 Volumen rauchender Salpetersäure und erhielt darauf auf Wasser-Zusatz eine feste Nitro-Verbindung, die in siedendem Alkohol sehr schwer löslich war, daraus in glänzenden Nadeln krystallisirte und bei 137° schmolz. Im Lichte wurden diese Krystalle, welche nur Trinitroparaxylol $C^8H^7(NO^2)^3$ sein konnten, sehr bald gelb gefärbt.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0,262 Substanz = 0,382 Kohlensäure und 0,0719 Wasser.

II. 0,245 Substanz = 0,356 Kohlensäure und 0,0694 Wasser.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet:
C^8	39,77	39,63	96 — 39,83
H^7	3,05	3,14	7 — 2,90
N^3	—	—	42 — 17,43
O^6	—	—	96 — 39,84.

Eine andere Probe dieses Xylols (28, p. 135) wurde von einem Gemisch von 2 Theilen saurem chromsaurem Kalium und 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure, welche mit der gleichen Menge Wasser verdünnt war, sehr schnell in eine weisse Säure verwandelt, welche sich in der Flüssigkeit körnig abschied. Dieselbe wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, in einer Auflösung von kohlensaurem Natrium gelöst und mit Salzsäure abgeschieden.

Diese Säure besass die Eigenschaften der Terephtalsäure $C^6H^4(COOH)^2$, sublimirte ohne zu schmelzen und lieferte nach dem Verbrennen:

I. 0,1865 Substanz = 0,3937 Kohlensäure und 0,0652 Wasser.
II. 0,220 = 0,4645 Kohlensäure und 0,0783 Wasser.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
$C^8 = 96$ — 57,83	58,112	57,582
$H^6 = 6$ — 3,62	3,851	3,955
$O^4 = 64$ — 38,55	38,037	38,463.

Die übrigen Nebenfractionen der aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche bis 350° übergingen, konnten ihrer geringen Quantität halber nicht näher untersucht werden.

2) Euphorbonpräparate der früheren Autoren.

Nachdem die Eigenschaften des reinen Euphorbons festgestellt sind, fragt es sich, was die älteren Autoren in ihren Präparaten vor sich gehabt haben.

Vergleicht man die Eigenschaften des reinen Euphorbons mit den von Dragendorff und Alberti (1, p. 215; 3, p. 103) aus hundertjähriger Euphorbium-Tinctur untersuchten Warzen, so findet man, dass dieselben aus Euphorbon, verunreinigt mit dem in Aether unlöslichen Harze, welches unter B. in Cap. II. besprochen werden soll, bestanden haben müssen. Die saure Reaction der in Alkohol gelösten Substanz, der höhere Schmelzpunkt, sowie die Thatsache, dass die Lösung der Massen in Benzin sowie Chloroform keine Krystalle lieferte, sind nur den Beimengungen dieses Harzes zuzuschreiben.

Die übrigen Eigenschaften ihres Präparats stimmen mit denen des Euphorbons sonst ziemlich überein.

Das von Flückiger (4, p. 98) zuerst mit Euporbon bezeichnete Produkt war, wie ich mich aus eigener Anschauung überzeugen konnte, ebenfalls mit Harz, und zwar den beiden (Cap. II. B unter 1) im Euphorbium vorkommenden verunreinigt.

Das mir von Flückiger gütigst überlassene Präparat bildete ein feines gelblich-weisses Pulver, schmolz zwischen 106 bis 116° C. und besass alle vom Autor (4, p. 91 etc.) angeführten Eigenschaften.

Mit Petroleumbenzin behandelt, löste es sich nicht vollkommen auf, sondern hinterliess einen fast die Hälfte der angewandten Substanz betragenden Rückstand. Nach dem Reinigen und öfteren Umkrystallisiren wurde ein dem reinen Euphorbon in allen seinen Eigenschaften gleiches Präparat erhalten.

0,4005 lieferten 0,4448 Wasser und 1,2063 Kohlensäure.

	Verlangt:	Gefunden:
C^{20}	= 240 — 82,192	82,14
H^{36}	= 36 — 12,329	12,34
O	= 16 — 5,479.	5,52.

Der in Petroleumbenzin unlösliche Theil des Flückiger'schen Euphorbons ging mit Aether nur theilweise, der Rest mit Alkohol in Lösung und bestand aus beiden unter B. Cap. II. beschriebenen Harzen. Der brennende Geschmack, die Schwefelsäure-Reaction (4, p. 93), besonders der hohe Schmelzpunkt sind Eigenschaften der beigemengten Harze, nicht des Euphorbons. Auch kann die Oxydation durch Salpetersäure zu Oxal- und eine unkrystallinische Säure nur diesen Beimengungen zugeschrieben werden, denn reines Euphorbon liefert beim Behandeln mit Salpetersäure keine Oxalsäure.

Das in langen Prismen krystallisirende, aus einer Sudanischen Wolfsmilchart (4, p. 101) hergestellte Präparat scheint reines Euphorbon gewesen zu sein, denn Flückiger erhielt die Schwefelsäure-Reaction damit nicht.

Das Buchheim'sche Euphorbon (7, p. 559; 8, p. 146; 9, p. 801) muss, trotzdem er es zur Entfernung der beigemengten Stoffe mit Kalilauge gekocht hat, doch mit etwas Kautschuk, der unter B. in Cap. II. beschrieben ist und den Kalilauge gleichfalls nicht angreift, verunreinigt gewesen sein.

Obgleich Buchheim nichts weiter über sein Euphorbon mittheilt, so dürfte obige Behauptung ihre Bestätigung darin finden, dass er nur selten aus der Lösung in Benzin Krystalle erhalten konnte.

Eine reine Euphorbon-Lösung in Benzin giebt bei dem Verdunsten sehr leicht Krystalle.

Das abweichende Resultat der Drehung sowie der hohe Schmelzpunkt des Hesse'schen Präparats (10, p. 193) endlich beweisen zur Genüge, dass auch dieses Euphorbon mit dem in Aether unlöslichen Harze (B. Cap. II.) verunreinigt gewesen sein muss.

Näher charakterisirende Reactionen fehlen der Arbeit Hesse's.

B. Die Harze und das Kautschuk.

1) Darstellung und Eigenschaften.

Der nach dem Erschöpfen mit Petroleumbenzin hinterbliebene Rückstand von 4 Kilo Euphorbium (Cap. II. p. 732) wurde im

Dampfbade zur Entfernung des etwa noch daran hängenden Lösungsmittels längere Zeit digerirt und dann mit heissem absolutem Alkohol mehrmals ausgezogen. Es löste sich ein grosser Theil zu einer goldgelben Flüssigkeit unter Hinterlassung eines grauen Rückstandes.

Die klare Flüssigkeit wurde filtrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rest zuerst im Dampfbade und dann über Schwefelsäure getrocknet; es hinterblieben 555 g eines braunen, sehr spröden Harzes, welches sich leicht in ein helles Pulver verwandeln liess. Behandelt man dieses Harz wiederholt mit heissem Aether, so geht es zum grössten Theil in Lösung, während höchstens ein Drittel der Substanz zurückbleibt, so dass es keinem Zweifel unterliegt, dass man es mit einem Gemisch von zwei Harzen zu thun hat.

a. In Aether lösliches Harz.

Die neutrale Lösung dieses Harzes, welches auch von Alkohol leicht gelöst wird, schmeckt anfangs schwach, nachher aber scharf brennend, im Schlunde stark kratzend und erzeugt gepulvert heftiges Niesen und Augenentzündung.

Krystallinisch konnte es nicht erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 42 bis 43° C.

Die alkoholische Lösung dieses Harzes giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine dunkelrothe, klare Lösung, während verdünnte Schwefelsäure nur eine schwache Trübung bewirkt.

Eisenchlorid bringt einen gelben Niederschlag hervor; Salpetersäure, Ammoniak und Salzsäure einen weissen, wie Wasser.

Kocht man etwas Harz mit Natronlauge, so bleibt es unverändert und das Filtrat reduzirt Fehling'sche Kupferlösung nicht; ebenso tritt keine Reduction ein, wenn man das Harz zuvor eine Stunde lang mit verdünnter Salzsäure kocht, den Rückstand trennt, das Filtrat mit Natronlauge neutralisirt und mit Fehling'scher Lösung versetzt. Wird zu einer Auflösung des Harzes im Weingeist alkoholische Natronlauge hinzugefügt, so löst sich nach vollständigem Verdampfen der Flüssigkeit die zurückgebliebene Masse zu drei Viertheilen in Wasser. Aus dieser Lösung wird das Harz durch Säure unverändert wieder ausgefällt und betrug die Ausbeute 360 g.

Der nach dem Behandeln mit alkoholischer Kalilauge von Wasser nicht gelöste Theil des Harzes bildet eine weiche braune, elastische

Masse, welche in warmen Wasser geknetet, dem Kautschuk sehr ähnlich ist.

Trocknet man diese Masse aber erst bei 100° und dann längere Zeit über concentrirter Schwefelsäure, so bildet sie eine spröde, Colophonium ähnliche Substanz, deren Schmelzpunkt bei 33° C. liegt.

Ihre Ausbeute betrug 15 g; der Körper ist in Aether, Chloroform und absolutem Alkohol leicht löslich.

Auf einem Platinblech erhitzt, entwickelt derselbe den intensiven und eigenthümlichen Geruch nach Kautschuk.

Die alkoholische Lösung giebt weder mit Gerbsäure, noch weingeistiger Bleizuckerlösung einen Niederschlag. Löst man die Substanz, welche nicht krystallinisch erhalten werden konnte, in Chloroform und leitet einige Stunden lang trocknes Salzsäuregas ein, so wird die anfangs gelbe Lösung zuletzt schwarz gefärbt. Nach dem Verdunsten löst sich der trockne, schwarze Rückstand in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht auf, giebt aber ebenfalls keine krystallinischen Produkte.

b. In Aether unlösliches Harz.

Dieses wird von absolutem Alkohol wie von verdünntem Weingeist sehr leicht gelöst, reagirt sauer und schmilzt zwischen 119 bis 120° C.

Kocht man etwas Harz mit Natronlauge und filtrirt die Lösung ab, so reducirt dieselbe alkalisches Kupfertartrat nicht; kocht man aber eine Probe längere Zeit mit stark verdünnter Salzsäure, neutralisirt nach Entfernung des Rückstandes mit Natronlauge und fügt dann Fehling'sche Lösung hinzu, so tritt sofort Reduction ein.

Von Eisessig wird der hinterbliebene Rückstand zu einer rothen Flüssigkeit gelöst, welche aber nur ein amorphes Pulver hinterlässt.

Kocht man das trockne und zerriebene Harz mehrere Stunden lang mit starker wässeriger Kalilauge, so wird es vollständig gelöst und auf Zusatz von Salzsäure unverändert wieder abgeschieden.

Der Geschmack dieses Harzes ist nur sehr wenig bitter, nicht kratzend, aber etwas zusammenziehend. Beim Verbrennen auf dem Platinblech stösst es scharfe Dämpfe aus und hinterlässt nur sehr wenig Asche.

Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid und Tannin nicht verändert, während alkoholische Bleizuckerlösung wie verdünnte Säuren und Ammoniak nur eine Trübung hervorbringen.

Das mit Kaliumhydroxyd geschmolzene Harz entwickelt kein Ammoniak. Behandelt man eine weingeistige Lösung mit starker Schwefelsäure, so wird das Gemisch dunkelroth gefärbt.

Die Ausbeute an diesem ebenfalls amorphen Harze betrug gegen 180 g. — Elementaranalysen wurden unterlassen, da die Substanzen nur amorph auftraten.

2) Harze und Kautschuk der früheren Autoren.

Wie Cap. I. schon gesagt, sind die Arbeiten Johnstons (12, p. 364) und H. Roses (13, p. 52; 14, p. 369) für vorliegenden Zweck werthlos und der Arbeit Hesses (10, p. 193) nichts weiter zu entnehmen, da er die Harze nicht näher beschrieben, sondern nur kurz erwähnt hat.

Das Harz Flückigers (4, p. 94) musste unter allen Umständen von etwas Euphorbon verunreinigt gewesen sein, denn dieses wird von kaltem Weingeist ebenfalls in nicht unbedeutender Menge gelöst.

Die neutrale Reaction giebt der Annahme Raum, dass Flückiger es hier hauptsächlich mit dem in Aether löslichen Harze zu thun gehabt hat und dass der hohe Schmelzpunkt von einer geringen Beimengung des in Aether unlöslichen Harzes bedingt war.

Das von Buchheim (7, p. 559; 8, p. 146; 9, p. 801) hergestellte und in Aether leicht lösliche Harz ist dem hier erhaltenen ziemlich ähnlich, doch scheint es auch nicht die nöthige Reinheit besessen zu haben, denn Buchheim giebt an, dass es in Petroleumäther etwas löslich sei, was wohl einer Spur noch beigemengten Euphorbons zuzuschreiben ist. Ebenso befremdet es, dass das mit Kali in Lösung gebrachte und mit Säure wieder ausgefällte Harz Buchheims jetzt in Aether zum grössten Theil unlöslich sein sollte. Meine Versuche ergaben, dass das mit Säuren ausgefällte Produkt nach längerem Trocknen über Schwefelsäure eben so leicht als das ursprüngliche in Lösung geht. — Buchheim nennt dies jetzt in Aether nicht mehr lösliche Präparat, welches die Eigenschaften einer Säure haben sollte, Euphorbinsäureanhydrid. Mir war es trotz wiederholter Versuche nicht gelungen, weder die Euphorbinsäure, noch ihr Bleisalz (7, p. 559 etc.) darzustellen.

In anderen Euphorbia-Arten wurden, wie schon im historischen Theile erwähnt, ebenfalls Harze gefunden.

Das von Weiss und Wiesner (20, p. 41) von Euphorbia Cyparissias L. dargestellte Harz scheint nach den nur spärlich angeführten Reactionen unserem in Aether löslichen Harze ähnlich zu sein.

Auch das in Euphorbia platyphylla L: von Weiss und Wiesner (25, p. 125) gefundene Harz war in Aether löslich, während Oehlenschlaeger (27, p. 286) aus Euphorbia helioscopia L. ein in Aether lösliches und ein unlösliches Harz dargestellt hat; ebenso Petzolt (23, p. 255) aus Euphorbia Ipecacuanha L., doch ohne nähere Untersuchung.

Des Kautschuks in den Euphorbien erwähnen sowohl Hesse, Weiss und Wiesner, John wie Zollickoffer, doch ohne Angabe seiner Eigenschaften wie der Bereitungsweise. Flückiger war es 1868 nicht gelungen, das Kautschuk aus dem Euphorbium abzuscheiden, wohl aber giebt er in der neuesten Auflage seiner Pharmacognosie (46, p. 178) die Darstellungsweise ausdrücklich an.

C. Aepfelsäure, Gummi und andere Stoffe.

Der nach dem Erschöpfen mit Petroleumbenzin und Alkohol hinterbliebene Rückstand (Cap. II. B. 1) wurde mit saurem Wasser nochmals ausgekocht, vom Unlöslichen getrennt und die dunkelbraune Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es entstand ein weisser Niederschlag, der schnell zu Boden fiel und aus schwefelsaurem Kalk bestehend gefunden wurde. Ausserdem liess sich in der Flüssigkeit schwefelsaures Natron nachweisen. Die von diesem Niederschlage getrennte Lösung wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die verschiedenen Auszüge vereinigt und auf dem Wasserbade verdunstet; es hinterblieb eine stark saure, syrupähnliche Flüssigkeit, welche längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet eine körnige, gelbe Substanz darstellte. Dieselbe war in Wasser leicht löslich und wurde durch wiederholtes Behandeln mit Kohle gereinigt. Sie bildete jetzt eine weisse, körnige Masse, die sich auch leicht in Weingeist löste und deren Ausbeute ca. 20 g betrug.

Der Schmelzpunkt dieser Substanz lag bei 100° C.

Ihre Lösung mit Ammoniak gesättigt, gab auf Zusatz von Chlorcalcium keinen Niederschlag; ein solcher trat aber in Form von Flocken auf, wenn man Alkohol hinzufügte.

Eisenchlorid gab in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung ebenfalls keinen Niederschlag.

In der wässrigen Lösung kann mit Gypswasser keine Spur von Oxalsäure nachgewiesen werden.

Erhitzt man den Körper, so entstand ein weisses Sublimat ohne Bildung von Kohle und eines Geruches nach Caramel; das Präparat war also von Wein- wie Citronensäure frei.

Aus diesen Reactionen geht mit Bestimmtheit hervor, dass die fragliche Masse aus reiner Aepfelsäure besteht, welche theils an Calcium, theils an Natrium gebunden war. Das Kalksalz gab folgendes Resultat:

$0{,}552\,C^4H^4O^5Ca = 0{,}4164\,CaSO^4$, berechnet: 13,16, gefunden: 13,01 Proc. Ca.

In der nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether zurückgebliebenen Flüssigkeit wurde die überschüssige Säure mit Barytwasser neutralisirt, das entstandene schwefelsaure Baryum abfiltrirt und die Lösung mit absolutem Alkohol so lange versetzt, als noch ein gelber, grossflockiger Niederschlag entstand. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gut ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Er betrug ungefähr 108 g und bildete eine graue, körnige, leicht pulverisirbare, in Wasser mit gelber Farbe lösliche Masse.

Im Platintiegel verbrannt, hinterlässt diese Substanz eine geringe Menge Asche, welche Chlor, Schwefel-, Salpeter-, Phosphorsäure, Kalk, Magnesia, Natron, Kali und Eisen enthält. Kocht man die wässerige Lösung dieser Masse längere Zeit mit verdünnter Salzsäure, neutralisirt mit Natronlauge und versetzt mit einer alkalischen Kupfertartratlösung, so tritt sehr bald Reduction der letzteren ein; die nicht mit Salzsäure behandelte Lösung wirkt weder in der Kälte, noch beim Kochen reduzirend.

Das allgemeine Verhalten dieser Substanz lässt annehmen, dass sie ein dem Dextrin sehr ähnlicher Körper ist, welcher leicht durch Kochen mit verdünnter Säure in Zucker übergeführt werden kann.

Ein derartiger Körper kann sehr wohl aus der Stärke des Euphorbiums durch das Kochen mit dem angesäuerten Wasser entstanden und braucht kein in dem Euphorbium natürlich vorkommendes Produkt zu sein.

Nach dem Abfiltriren des durch Alkohol hervorgerufenen Niederschlages war eine dunkelbraune Flüssigkeit zurückgeblieben. Diese wird zur Trockne verdunstet und hinterlässt einen blätterigen, glänzenden Rückstand, dessen Gewicht 164 g beträgt.

Im Platintiegel verbrannt, hinterlässt er nur wenig Asche, welche Chlor, Schwefel-, Salpeter-, Phosphorsäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia und Eisen enthält.

Alkalisches Kupfertartrat wird weder durch die reine Lösung, noch durch die mit verdünnter Salzsäure gekochte reduzirt.

Verschiedene Reactionen sprechen dafür, dass hier ebenfalls eine Gummiart vorliegt. Es war jedoch nicht möglich, dieselbe in reiner Form zu erhalten und sicher zu charakterisiren.

Nach dem Erschöpfen des Euphorbiums mit Petroleumbenzin, Alkohol und angesäuertem Wasser war ein Rückstand hinterblieben. Dieser wurde mit heissem Ammoniak wiederholt ausgezogen, verdunstet und über Schwefelsäure vollständig ausgetrocknet.

Es liessen sich keine charakteristischen Bestandtheile in diesem Auszuge nachweisen.

Er betrug 26 g und enthielt Schwefelwasserstoff, Chlor, Schwefel-, Salpeter-, Phosphorsäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisen und organische Substanzen.

Der nach dem Ausziehen mit Ammoniak hinterbliebene Rückstand betrug nach dem Trocknen gegen 2 Kilo und bestand nur aus Pflanzenfasern und Sand, wie man leicht mit dem Mikroskope constatiren konnte. Auch die anorganischen Stoffe, die in den verschiedenen Produkten nachgewiesen worden sind, werden wohl theilweise ihren Ursprung in den Verunreinigungen des officinellen Euphorbiums haben.

Einen Vergleich mit den von den älteren Autoren im Euphorbium gefundenen Gummiarten mit den eben erwähnten gummi- und dextrinartigen Stoffen unterlasse ich, da diese Körper den älteren Autoren ebensowenig wie mir im reinen Zustande vorgelegen haben.

Aepfelsaure Salze hatte zuerst Braconnot (17, p. 48) im Euphorbium nachgewiesen, doch ohne nähere Beschreibung. Erst Flückiger (4, p. 86) hat dieselben genau untersucht. Dessaignes (22, p. 25), Oehlenschlaeger (27, p. 286; 26, p. 237), Weiss und Wiesner (20, p. 41; 25, p. 125) bestätigen nur kurz die Gegenwart dieser Säure.

Von dem Vorhandensein anderer Bestandtheile im Euphorbium, wie sie von den aufgeführten Autoren (23, p. 255; 25, p. 125; 20, p. 41; 24, p. 125; 22, p. 25) angegeben, als da sind: Wachs, fettes und ätherisches Oel, Wein- und Citronensäure, vermochte ich mich nicht zu überzeugen.

D. Zusammenfassung der Resultate.

Der (pag. 748) erwähnte, fast 50 Proc. betragende Rückstand kann nur beim Einsammeln beigemengte Verunreinigungen sein und muss daher in Abzug kommen.

Die Berechnung aus den oben angegebenen Daten ergiebt dann, dass in 100 Theilen des reinen Euphorbiums enthalten sind:

Euphorbon	= 34,60	%
In Aether lösliches Harz	= 26,95	-
In Aether unlösliches Harz	= 14,25	-
Kautschuk	= 1,10	-
Aepfelsäure	= 1,50	-
Mit Alkohol fällbares Gummi und Salze	= 8,10	-
Mit Alkohol nicht fällbares Gummi und Salze	= 12,30	-
In Ammoniak lösliche Salze und organische Substanzen	= 1,20	-

---

Cap. III. Milchsäfte anderer Euphorbia-Arten.

Gleichzeitig mit der Untersuchung des Milchsaftes von Euphorbia resinifera Berg beschäftigte ich mich mit dem in Europa bisher noch fast unbekannten Milchsafte von Euphorbia Cattimandoo W. Elliot.

Da es mir gelang, aus demselben das Euphorbon ebenfalls zu erhalten, hielt ich es für interessant, auch die Milchsäfte anderer Euphorbia-Arten darauf zu untersuchen und gebe nun im Nachstehenden die Beobachtungen, welche ich in dieser Richtung angestellt habe.

a. Euphorbia Cattimandoo W. Elliot.

Im Jahre 1880 erhielt Herr Professor Flückiger in Strassburg bei Aufhebung des India-Museums in London unter anderen indischen Produkten auch den eingetrockneten Milchsaft von Euphorbia Cattimandoo W. Elliot (29, t. 1993), welchen er mir gütigst zur näheren Untersuchung überliess.

Ueber die Einsammlung dieses Milchsaftes sagt Elliot (29, t. 1993), dass die sehr saftreichen Bäume im Februar von den Hindus angeschnitten, der ausfliessende Milchsaft gesammelt, gekocht, in Stangen geformt und so in den Handel gebracht würde.

R. Wight (30, 1855; 29, t. 1993), welcher die äusserlichen Eigenschaften dieses Milchsaftes etwas näher beschreibt, sagt auch, dass die Produkte dieses Saftes sowohl in der Industrie, wie in

China und Indien als äusserliches Mittel gegen Rheumatismus vielfach gebraucht würde.

Der getrocknete Milchsaft dieser Euphorbie bildete schmutziggraue, seilartig gewundene Stücke, ungefähr von der Länge eines halben Fingers und fast 2 Centimeter Dicke.

Er liess sich ziemlich leicht zu einem grau-weissen Pulver zerstossen, welches beim Kauen eine stark brennende und lange anhaltende Schärfe entwickelte.

Kochte man dieses Pulver längere Zeit mit Wasser, so ging ein geringer Theil in Lösung, welche sauer reagirte und wenig bitter schmeckte. Der Rückstand war sehr weich, elastisch und gut knetbar.

Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt der Milchsaft erst zu einer braunen Flüssigkeit und verbreitet sehr stark riechende Dämpfe, welche die Augen zu Thränen reizen und im Schlunde sehr stark kratzen.

Erhitzt man weiter, so verbrennt die Flüssigkeit mit hell leuchtender Flamme und hinterlässt eine rein weisse Asche, welche Chlor, Schwefelsäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia und Eisen enthält.

Um die einzelnen Bestandtheile des Cattimandoo-Saftes von einander zu trennen, verfuhr ich auf die bereits oben (Cap. II. A bis C) angegebene Weise.

Von 300 g angewandter Substanz wurden 92 g reines Euphorbon erhalten.

I. Mit Kupferoxyd verbrannt, ergaben 0,2362 Substanz = 0,7132 Kohlensäure und 0,258 Wasser.

II. 0,3016 gaben = 0,9108 Kohlensäure und 0,3318 Wasser.

Berechnet:			Gefunden:	
			I.	II.
C^{20}	= 240	— 82,192	82,392	82,360
H^{36}	= 36	— 12,329	12,140	12,218
O	= 16	— 5,479	5,468	5,422.

Die Ablenkung des polarisirten Lichtes wurde ebenfalls bestimmt:

Temperatur = + 18°, Drehungswinkel = + 4°,51, Länge des Rohrs = 1 Decimeter, Specifisches Gewicht der Lösung bei 15° C. = 1,4193, Lösung in Chloroform = 20 Procent,

also $\frac{100 . \alpha}{1 . p . d} = \frac{458}{1 . 20 . 1,4193}$

demnach $(\alpha)D = + 16°,13$.

Der geringe Unterschied in der Drehung des Euphorbons aus Euphorbia resinifera und diesem Euphorbon findet seine Erklärung darin, dass im letzteren Falle das specifische Gewicht der Chloroform-Lösung bei etwas niedrigerer Temperatur bestimmt wurde.

Alle übrigen mit diesem Euphorbon angestellten Reactionen ergaben das genau gleiche Resultat wie bei Euphorbia resinifera bereits beschrieben.

Auf dieselbe Weise wie beim officinellen Euphorbium wurden 72 g des in Aether löslichen, 36 g des unlöslichen Harzes und 4 g Kautschuk erhalten, ebenso 3 g Aepfelsäure, 20 g mit Alkohol fällbares und 32 g nicht fällbares Gummi.

Diese Produkte hatten dieselben Eigenschaften wie die analogen von Euphorbia resinifera.

Der Rest gab an Ammoniak 4 g ab und hinterliess einen Rückstand von 37 g.

Die procentische Zusammensetzung dieses Milchsaftes stimmt daher fast mit dem officinellen Euphorbium überein.

In 100 Theilen dieses reinen Euphorbiums sind enthalten:

Euphorbon	= 35,00	%
In Aether lösliches Harz	= 27,40	-
In Aether unlösliches Harz	= 13,70	-
Kautschuk	= 1,50	-
Aepfelsäure	= 1,15	-
Mit Alkohol fällbares Gummi und Salze	= 7,60	-
Mit Alkohol nicht fällbares Gummi und Salze	= 12,15	-
In Ammoniak lösliche Salze und organische Substanzen	= 1,50	-

---

Im Museum der französischen Kolonien zu Paris hatte Lépine aus Pondichéry (4, p. 101) einige trockene Milchsäfte theils in Ostindien einheimischer, theils daselbst cultivirter Euphorbiaceen ausgestellt.

Herr Professor Flückiger in Strassburg, welcher im Jahre 1869 bei einem Besuche dieses Museums die unter b, c und d beschriebenen drei Proben zum Geschenk erhalten, hatte mir dieselben ebenfalls zur Untersuchung überlassen.

b. Euphorbia Tirucalli L.

Dieselbe (31, p. 470; 32, p. 44) ist in Ost-Africa, hauptsächlich in Zanzibar einheimisch, wird aber in Indien, den Molukken

und Philippinen sehr häufig angebaut und ihr Milchsaft mit Terpentinöl gemischt als Firniss angewendet. Sehr bestimmt bemerkt Bouton (19, p. 121), dass der getrocknete Saft dieser Pflanze eine bedeutende Schärfe besässe und in den Augen sehr heftige Entzündungen hervorbrächte.

Dieser getrocknete Milchsaft bildete braune, etwas grössere Stücke als das officinelle Euphorbium und war sehr spröde.

Mit den unter Cap. II, A. 1 angeführten Lösungsmitteln erhielt ich das Euphorbon in schönen glänzenden Nadeln, welche die Eigenschaften des früher beschriebenen Euphorbons besassen.

Der Gehalt an Kautschuk war hier ein grösserer und betrug gegen 4 Procent.

Die übrigen, den im Euphorbium des Handels ganz analogen Stoffe wurden nicht quantitativ bestimmt.

c. Euphorbia tetragona Haworth.

Ihre Heimath ist das Capland (33, p. 275), doch ist sie in Ost-Indien überall angebaut, hauptsächlich aber um die Tempel der Hindus, wo sie undurchdringliche, stattliche Zäune bildet.

Der Milchsaft dieser Pflanze war weisser als derjenige der Euphorbia Tirucalli und entwickelte beim Kauen ein sehr lange anhaltendes Brennen und eine bedeutende Schärfe.

Die Bestandtheile dieses Milchsaftes sind denen der früher besprochenen ganz gleich, doch ist der Gehalt an Kautschuk auch hier grösser.

d. Euphorbia antiquorum Linné.

Diese in Ost-Indien einheimische Euphorbiacee (34, p. 196), welche dort zur Kautschuk-Gewinnung und als äusserliches Medikament häufig angewendet wird, und deren Milchsaft spröde, gelbliche Thränen von der Grösse einer Haselnuss bildete, enthält die gleichen Bestandtheile und die grösste Menge Kautschuk von allen Euphorbia-Milchsäften, die ich zu untersuchen Gelegenheit hatte. Die Ausbeute betrug $5^1/_2$ Procent.

Die folgenden zwölf Euphorbien, welche unter e bis q beschrieben sind, verdanke ich der Güte des Herrn Professor de Bary in Strassburg. Die ersten sechs Arten werden im dortigen botanischen

Garten im Freien cultivirt, während die letzteren in den Gewächshäusern des botanischen Instituts gezogen werden.

Bei der Untersuchung dieser frischen Milchsäfte musste ich mich wegen des geringen Materials auf einige wenige Versuche beschränken.

Die Untersuchung auf Euphorbon und äpfelsaure Salze ist im Allgemeinen auf folgende Weise angestellt worden. Ein Tropfen des Milchsaftes wurde auf einem Objektglas der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schieden sich in allen Fällen Krystalle aus, welche zum Theil in Petroleumäther löslich waren, deren Schmelzpunkt bestimmt werden konnte und deren Eigenschaften mit denen des Euphorbons übereinstimmten. Die in Petroleumäther unlöslichen Krystalle waren in Wasser löslich und durch ihre charakteristische Form als Calciumsalze der Aepfelsäure zu erkennen. Ausserdem liess sich mikroskopisch stets die eigenthümliche Stärke der Euphorbiaarten nachweisen.

e. Euphorbia Lathyris Linné.

Diese südeuropäische Art findet sich auch in Mexico und Peru; in den beiden letzten Ländern vermuthlich aber nur eingeschleppt.

Lässt man den frischen, sauer reagirenden Milchsaft einige Tage an der atmosphärischen Luft stehen, so bedeckt er sich mit einer zusammenhängenden, schwarzen Haut, welche weder von Aether noch Alkohol, noch den Aetzalkalien angegriffen wird. Sondert man diese Haut und schüttelt sie mit viel Wasser, so setzt sie sich als schwarzes Pulver zu Boden. Beim Verbrennen hinterlässt dieses eine rein weisse Asche, welche Chlor, Schwefel-, Salpeter-, Phosphorsäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia und Eisen enthält.

Mischt man den frischen Milchsaft mit viel Wasser und unterwirft ihn der Dialyse, so erhält man die meisten im Safte enthaltenen Salze. Ein solcher Auszug zur Trockne verdunstet und verbrannt, enthält die genau gleichen Substanzen, als die Asche der eben besprochenen schwarzen Haut.

Unter dem Mikroskope fällt neben dem sternförmig krystallisirten Euphorbon die charakteristische, stäbchenförmige Stärkeform, sowie die sehr grosse Menge von äpfelsauren Calcium-Krystallen hauptsächlich in die Augen. Der im Herbste gesammelte Milchsaft ist sehr reich (36, p. 192) an solchen Krystallen, während nach einer mündlichen Mittheilung des Herrn Professor de Bary der im

Winter untersuchte gar keine Krystalle von äpfelsaurem Kalk auffinden liess.

Das von mir aus dieser Wolfsmilchart dargestellte Euphorbon, sowie Harz, Gummi und Aepfelsäure waren den früher beschriebenen Präparaten in allen Stücken ganz ähnlich.

Die Aepfelsäure betrug hier gegen 5 Procent und das specifische Gewicht des Milchsaftes bei 20° C. = 1,1004.

f. Euphorbia Myrsinites Linné.

Der Milchsaft dieser in Griechenland, Cypern und Italien einheimischen (35, p. 173) Pflanze, sowie der von

g. Euphorbia orientalis Linné,

deren Heimath Armenien und Persien (37, p. 123) ist, liessen unter dem Mikroskop das Euphorbon, sowie ihre Stärke und ihren grossen Reichthum an äpfelsauren Salzen ebenfalls sehr schön erkennen.

Aus Euphorbia Myrsinites wurde auch etwas Kautschuk erhalten.

h. Euphorbia virgata Waldstein et Kitaibel.

Diese ist im östlichen Europa, hauptsächlich aber in Ungarn (38, p. 176, t. 162) zu Hause und zeichnet sich hauptsächlich durch ihren grossen Gehalt an Euphorbon-Krystallen aus. Die äpfelsauren Salze sind auch hier sehr reichlich vorhanden. Das Amylum stellt stäbchenförmige Körper vor, welche in der Mitte etwas ausgebuchtet sind.

i. Euphorbia Lagascae Sprengel

ist in Spanien und Sardinien (39, p. 796) einheimisch. Das spec. Gew. ihres Milchsaftes beträgt bei 20° = 1,0753; er schwärzt sich ebenfalls an der Luft sehr schnell. Neben dem Euphorbon und den äpfelsauren Salzen ist besonders das Amylum sehr schön ausgebildet und in sehr grosser Menge vorhanden.

Im durchfallenden Lichte sieht dieser Milchsaft rotbraun aus und wird von stark verdünnter Jodlösung citronengelb gefärbt.

k. Euphorbia humifusa Willdenow.

Von dem Milchsafte dieser in Sibirien, der Mongolei und China (40, spl. 13) wild wachsenden Wolfsmilchart stand mir nur sehr wenig Material zu Gebote. Ich musste mich daher begnügen, das Euphorbon, die äpfelsauren Salze und die Stärke nur mikroskopisch zu constatiren.

l. Euphorbia splendens Bory.

Diese Pflanze ist in Madagaskar und Marokko (41, t. 2902) einheimisch. Das spec. Gew. ihres Milchsaftes bei 23° beträgt 1,0997.

Unter dem Mikroskop sah man die eigenthümlichen, den afrikanischen Euphorbien eigenen, schenkelknochenförmigen Stärkekörner, welche aber nur sehr vereinzelt vorkamen.

Der stark saure Milchsaft coagulirte an der Luft, färbte sich dabei bräunlich und bildete auf seiner Oberfläche eine schwarze, hier und dort geborstene Haut. An Euphorbon und äpfelsauren Salzen ist diese Pflanze sehr reich, ebenso an Gummi, welches ich, wenn auch nur in kleiner Menge, isoliren konnte. Es ist in seinem Verhalten dem aus Euphorbia resinifera ähnlich.

m. Euphorbia canariensis Linné.

Die Heimath dieser Euphorbie sind die canarischen Inseln (35, p. 646). Ihr Milchsaft reagirt stark sauer, coagulirt an der Luft und bildet ebenfalls an seiner Oberfläche ein schwarzes Häutchen. Betupft man das Coagulum mit verdünnter Jodlösung, so wird es braun gefärbt. Dieser Milchsaft zeigt nur sehr wenig Stärke und äpfelsaure Salze, ist aber an Euphorbon sehr reich.

n. Euphorbia trigona Haworth

ist in ganz Indien (29, t. 1863; 42, p. 127) allgemein verbreitet. Im durchfallenden Lichte erscheint der Milchsaft braun, während seine Dichte bei 23° = 1,0997 beträgt, also mit dem von Euphorbia splendens genau übereinkommt.

Versetzt man diesen sauren Milchsaft mit etwas Wasser, so scheidet sich ein starkes Coagulum ab, welches eine zwischen den Fingern Faden ziehende, zähe und klebrige Masse bildet.

Calcium-Krystalle der Aepfelsäure sind hier sehr reichlich vorhanden. Stärkemehl konnte mikroskopisch nicht aufgefunden werden; wahrscheinlich ist es hier nur sehr spärlich vorhanden. Das Euphorbon krystallisirte in schönen sternförmigen Gruppen.

o. Euphorbia neriifolia Linné.

Dieselbe kommt wild in den Wäldern und angepflanzt um die Tempel ganz Indiens vor (34, p. 196), wo sie wegen ihres stacheligen Habitus vielfach zu Hecken angewendet wird. Ihr saurer Milchsaft ist weniger reichlich als bei Euphorbia trigona vorhanden, doch kann man hier die charakteristische Stärke sehr leicht unter

dem Mikroskope in grösserer Menge erkennen. Die äpfelsauren Salze krystallisiren hier häufig in charakteristischer Kreuzform. Die Krystalle des Euphorbons sind gleichfalls schön ausgebildet und es tritt neben der Sternform auch vielfach die einzelne Nadelform der Kryställchen auf.

p. Euphorbia virosa Willdenow.

Sie ist in Süd-Afrika, hauptsächlich am Oranjefluss und im Namaqualand (43, p. 837) sehr verbreitet. Dieser Milchsaft lässt weniger Stärke, aber viel Calcium-Malat-Krystalle und eine grosse Menge Euphorbon erkennen. Trotzdem der Milchsaft sauer reagirt, so schmeckt das Coagulum doch etwas süsslich.

q. Euphorbia resinifera Berg.

Auch den frischen Milchsaft dieser officinellen Wolfsmilchart, von welcher im Strassburger Gewächshause sehr kräftige Exemplare vorhanden sind, konnte ich unter dem Mikroskope betrachten. Nach vielen vergeblichen Versuchen fand ich erst einzelne weniger deutlich ausgebildete Malat-Krystalle und Amylum. An Euphorbon war diese Species besonders reich. Wäscht man den Milchsaft, welcher auch viel dickflüssiger als bei den übrigen afrikanischen Arten ist, auf einem Filter wiederholt mit Petroleumbenzin, Aether und Alkohol aus, dann gelingt es sehr schnell, sowohl Stärkekörner wie äpfelsaure Salze zu finden.

Nachstehende fünf Species sind von mir im Elsass, in der Umgebung Strassburgs gesammelt worden.

r. Euphorbia palustris Linné.

Diese stattliche, in sumpfigen Gegenden fast ganz Europas verbreitete Wolfsmilchart lieferte eine sehr reiche Ausbeute an Milchsaft. Das spec. Gew. desselben betrug bei $23^{0} = 1{,}0543$.

Das stabförmige, sehr reichlich vorhandene Amylum war an seinen Enden etwas verdickt.

Besonders reich ist die Milch an äpfelsauren Salzen und an Euphorbon, welch letzteres unter dem Mikroskope beobachtet fast alle anderen Bestandtheile überdeckt.

s. Euphorbia Gerardiana Jacquin.

Sie wächst in Russland, im Ural, in Spanien und Oesterreich (44, p. 17, t. 436) wild. Sie liefert verhältnissmässig wenig Milch-

saft und ihr Amylum ist sehr klein, auch nur spärlich vorhanden. Euphorbon, welches vielfach in einzelnen feinen Nadeln auftritt, und Calcium-Malat ist in grosser Menge vorhanden. Versetzt man den sauren Milchsaft mit etwas Alkohol und träufelt wenig Ammoniak hinzu, so wird das entstandene Coagulum schön gelbgrün gefärbt.

Das spec. Gew. beträgt bei 22° = 1,0498.

t. Euphorbia verrucosa Lamarck.

Der saure Milchsaft dieser Euphorbie, welche in Illyrien, Spanien, der Schweiz und Frankreich (45, p. 431) einheimisch ist, lieferte neben viel Euphorbon auch reichliche Mengen von Amylum und Calcium-Malat.

Sonst ist der Saft in seinen Eigenschaften dem von Euphorbia palustris sehr ähnlich.

u. Euphorbia exigua Linné

ist in ganz Europa (37, p. 118), auch im nördlichen Afrika allgemein anzutreffen, doch stand mir nur wenig davon zu Gebote. Sie ist sehr stärke- und euphorbonreich; ihre sehr kleinen äpfelsauren Kalk-Krystalle treten in Gruppen zu Kreuzen geordnet nur sehr spärlich auf.

v. Euphorbia Cyparissias Linné.

Das gemeinste aller mitteleuropäischen Wolfsmilchgewächse zeichnete sich gleichfalls durch seinen Reichthum an Stärke wie Malat-Krystallen aus; das Euphorbon konnte weniger schön und nicht so reichlich beobachtet werden.

Der Milchsaft hatte bei 20° C. eine Dichte von 1,0449.

Cap. IV. Schluss.

Aus der mitgetheilten Untersuchung über die angeführten 21 Arten der Gattung Euphorbia lässt sich, obgleich die Zahl der untersuchten Arten gegenüber dem Species-Reichthum der Gattung (692 Arten nach der Boissier'schen Bearbeitung in De Candolle's Prodromus) eine relativ kleine ist, doch der Schluss ziehen, dass allen Milchsäften der Euphorbia-Arten das Euphorbon, die Aepfelsäure hauptsächlich, wenn nicht ausschliesslich in Form von Calciumsalz und die Stärke gemeinsam ist. Auch kautschukähnliche Körper, sowie scharfe Harze wurden ebenfalls da, wo hierauf Rück-

sicht genommen werden konnte, gefunden. — Bemerkenswerth erscheint es, wie schon angedeutet, dass Euphorbia resinifera und Euphorbia Cattimandoo in der procentischen Zusammensetzung ihres Milchsaftes eine nahe Uebereinstimmung zeigen, was vielleicht eine Ausnahme ist. Denn im Uebrigen kommen, wie mir schon aus der oberflächlichen Untersuchung der frischen Milchsäfte hervorzugehen scheint, doch bedeutende Abweichungen in dem Verhältniss zwischen den Mengen der äpfelsauren Salze, der Stärke und des Euphorbons vor.

Welche physiologische Rolle dem Euphorbon in den Milchsäften der Euphorbia-Arten zuzuschreiben ist, lässt sich ohne Weiteres nicht entscheiden. Sein indifferentes chemisches Verhalten lässt es jedoch wahrscheinlich erscheinen, dass es als ein Secret aufzufassen ist und keine weitere Verwendung als Nährmaterial in der Pflanze finden kann.

Anders könnte es sich mit der Aepfelsäure verhalten, da die Salze im Milchsafte gelöst vorkommen und die Aepfelsäure eine leicht zersetzbare und umwandlungsfähige Substanz vorstellt. Aufmerksam mag noch darauf gemacht werden, dass sie die einzige organische Säure ist, die sich im Milchsafte nachweisen lässt. Es wurden trotz aller hierauf gerichteter Bestrebungen nicht die geringsten Spuren von Oxal- oder Weinsäure aufgefunden.

Von medicinischer Wichtigkeit ist unter den Bestandtheilen der Euphorbia-Milchsäfte nur das in Aether lösliche, scharfe Harz, welches ebenfalls in allen Milchsäften der Species vorzukommen scheint, und dessen biologische Bedeutung für die Pflanze vielleicht darin zu suchen ist, dass es derselben als Schutzmittel dient.

Eine eingehendere Untersuchung des Harzes wäre deshalb hauptsächlich von pharmakognostischem Interesse.

Das in so schönen Krystallen und leicht in vollkommener Reinheit und grosser Menge zu erhaltende Euphorbon, dessen chemisches Verhalten bis jetzt noch keine genügenden Anhaltspunkte bezüglich seiner Constitution gegeben hat, empfiehlt sich zu einer eingehenderen chemischen Bearbeitung.

Cap. V. Verzeichniss der benutzten Literatur.

1. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland III, 215.
2. Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie 1865, Bd. 136, 309.
3. Canstatt's Jahresberichte über die Fortschritte der Pharmacie 1864, 103.
4. Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie 1868, XVII, 82.

5. Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1868, 809.
6. Archiv der Pathologie 1872, H. I. 1.
7. Canstatt's Jahresberichte über die Fortschritte der Pharmacie 1873, 559.
8. Buchheim, Lehrbuch der Arzneimittellehre 1856, 146.
9. Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1872, 801.
10. Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie 1878, Bd. 192, 193.
11. Journal de Pharmacie 1800, 333.
12. Philosophical Transactions for 1840, 364.
13. Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie 1834, Bd. 33, 52.
14. - - - - - - 1841, Bd. 53, 369.
15. Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie 1847, Bd. 63, 60.
16. Canstatt's Jahresberichte über die Fortschritte der Pharmacie 1847, 114.
17. Annales de chimie et de physique 68, 45.
18. Bulletin de Pharmacie 1812, IV, 502.
19. Bouton, Plantes médicinales de Maurice. Ed. II, Port-Louis 1864.
20. Botanische Zeitung 1861, 41.
21. J. F. John's Chemische Schriften 1810, II. Band, 14.
22. Journal de Pharmacie et de Chimie 25, 25.
23. American Journal of Pharmacy 4. sér. III, 255.
24. American Journal of the medical sciences. Jan. 1842, 125.
25. Botanische Zeitung 1862, 125.
26. Kastner's Archiv für Chemie und Meteorologie 1831, XXII, 237.
27. Annalen der Pharmacie 1832, IV, 286.
28. Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie 1868, Bd. 145, 129.
29. Wight's Icones plantarum Indiae orientalis or figures of Indian plants. London 1840—56, t. 1993.
30. Jury Reports of the Madras Ehibition 1855.
31. Roxburgh, Flora indica; or descriptions of Indian plants II.
32. Rheede tot Draakenstein, Hortus indicus malabaricus II.
33. The philosophical magazine. London 1826.
34. Linné, Hortus Cliffortianus etc.
35. Linné, Species plantarum etc.
36. A. de Bary, Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane der Phanerogamen und Farne.
37. Linné, Amoenitates academicae etc. III.
38. Waldstein et Kitaibel, Descriptiones et Icones plantarum variarum Hungariae II.
39. Sprengel, Caroli Linnaei Systemata vegetabilium III.
40. Willdenow, Enumeratio plantarum horti regii botanici. Berolinensis Suppl. 13.
41. Curtis' Botanical magazine. New Series, 1829.
42. Haworth, Synopsis plantarum succulentarum etc.
43. Willdenow, Species plantarum etc.
44. Jacquin, Florae Austriae Icones V.
45. Lamarck, Encyclopédie méthodique. Botanique 1786, II.
46. Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreiches, II. Auflage, 1881.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Ueber arsenfreie Salzsäure. — Auf die Auslassungen H. Hager's (vgl. Archiv, 1. Augustheft), dass nach dem Beckurts'schen Verfahren (Zusatz von Eisenchlorür zur arsenhaltigen Salzsäure und nachherige fractionirte Destillation) zwar eine arsenfreie, dafür aber eine mit einer Spur Eisen verunreinigte Salzsäure erhalten werde, bemerkt H. Beckurts, dass der Einwand Hager's gegenstandslos sei, weil seine Methode nicht zur Darstellung einer arsenfreien Salzsäure für pharmaceutische Zwecke, sondern einer für gerichtlich-chemische Untersuchungen brauchbaren Säure bestimmt sei. Für letztere Zwecke sei die Anwesenheit einer Spur Eisen aber völlig gleichgültig und falle gar nicht ins Gewicht gegenüber der Bequemlichkeit, mit der nach seiner Methode die vollkommenste Desarsenirung der Salzsäure erreicht werde.

Nach Otto's Versuchen entziehen sich die letzten kleinsten Reste des Arsens, welche in der reinsten Salzsäure des Handels immer enthalten sind, der Fällung als Schwefelarsen bei der Abwesenheit anderer Verunreinigungen, auf welche der Schwefelwasserstoff einwirken kann, sie lassen sich aber leicht und völlig abscheiden, wenn man der Säure vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine gewisse Menge einer Substanz zusetzt, welche mit Schwefelwasserstoff eine unlösliche Verbindung eingeht. Solche Substanzen sind als Unreinigkeiten in der rohen Salzsäure von Haus aus vorhanden und es ergiebt sich hiernach das folgende einfache Verfahren zur Darstellung arsenfreier Salzsäure:

Man behandelt die rohe Säure, erforderlichenfalls nach vorangegangener Verdünnung auf das spec. Gew. 1,12, zweckmässig unter stetem Bewegen mit gewaschenem Schwefelwasserstoff, der aus den gewöhnlichen Materialien entwickelt werden kann, bis die Säure eben danach riecht, lässt dann im geschlossenen Gefässe 24 Stunden bei 30 bis 40° stehen, leitet nochmals Schwefelwasserstoff ein u. s. w., bis die Säure den Geruch nach dem Gase dauernd zeigt. Dann lässt man sie sich durch ruhiges Stehen möglichst klären, decantirt, beseitigt die letzten Reste der suspendirten Stoffe sorgfältigst durch Filtration, und destillirt endlich die nun bereits arsenfreie, noch schwach nach Schwefelwasserstoff riechende Säure zur Beseitigung der anderen Verunreinigungen. Die ersten Antheile des Destillates, welche die Spuren des Schwefelwasserstoffgases enthalten, werden vorweg genommen. Was dann übergeht, bis ungefähr nur noch $^1/_{10}$ der ursprünglichen Säuremenge in der Retorte sich befindet, ist ein völlig reines Präparat; Eisen kann darin nicht enthalten sein, da dasselbe nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff nur im Zustande von nicht flüchtigem Chlorür zugegen ist.

In 5 Liter eines Präparates, welches auf die angegebene Weise aus roher und absichtlich noch mit 0,1 g arseniger Säure versetzter Salzsäure dargestellt war, liess sich nicht die leiseste Spur von Arsen nachweisen. (*Pharm. Zeitung.*)

Den Arsennachweis mittelst der Kramato-Methode betreffend, macht H. Hager darauf aufmerksam, dass es rathsam ist, die Salzsäure, welche zum Versetzen der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit dienen soll, auf einen etwaigen Gehalt an Zinn zu prüfen, weil zinnhaltige Salzsäure auf Messing eine Reaction bewirkt, welche mit der Arsenreaction grosse Aehnlichkeit hat. Die Prüfung geschieht leicht in folgender Weise:

In 15 bis 20 ccm einer mit 2 Volumen Wasser verdünnten Salzsäure stellt man einen reinen blankgeschabten Zinkstab und lässt eine Stunde beiseite stehen. Bei Gegenwart von Zinn bedeckt sich der Zinkstab mit einem grauen matten Ueberzuge. Man senkt nun den Zinkstab in destillirtes Wasser, zieht ihn heraus, schleudert das ansitzende Wasser ab und trocknet den

Beschlag des Stabes über dem Zuge einer sehr schwach brennenden Petrollampe. Ist der Beschlag nur Zinn, so bleibt er grau, ist aber eine Spur Arsen gegenwärtig, so wird er schwarzgrau bis schwarz. Man schabt nun den Beschlag mit einem Messer über glattem Papier ab, giebt ihn in ein enges Reagirgläschen, übergiesst ihn mit 4 bis 5 Tropfen Salpetersäure (30 proc.) und erwärmt etwas. Es entsteht eine trübe Lösung, welche selbst nicht klar wird, wenn man weitere 5 Tropfen Salpetersäure hinzusetzt, womit die Gegenwart von Zinn bewiesen ist. Beim Stehen bildet sich ein staubähnlicher Belag auf dem Boden des Cylinders. (*Pharm. Centralh.* **27**, *338.*)

Nachweis von Thiosulfat im Natrium bicarbonicum. — Nach Brenstein lässt die von E. Mylius angegebene Reaction (vgl. Archiv Bd. **224**, S. 598) nicht unbedingt auf Thiosulfat schliessen, da andere Oxydationsstufen des Schwefels wie z. B. Sulfit ebenfalls Schwefelwasserstoff-Entwickelung veranlassen. Zweckmässiger prüft man auf Thiosulfat in der Weise, dass man eine etwa 5procentige Lösung des Bicarbonats mit einigen Tropfen Höllensteinlösung versetzt, mit Salpetersäure übersättigt und bis zum Aufkochen erhitzt; selbst bei minimalen Spuren von Thiosulfat findet alsbald Abscheidung von dunklem Silbersulfid statt.

Nach Th. Salzer überzeugt man sich von der Abwesenheit von unterschwefligsaurem Natrium am einfachsten dadurch, dass man zu etwa 20 ccm der kalt gesättigten Natriumbicarbonatlösung einen Tropfen Jodlösung giebt: die Mischung muss gelblich gefärbt erscheinen, da Natriumbicarbonat Jod nicht sofort bindet. Man darf jedoch nicht umgekehrt von einer etwaigen Entfärbung der Jodlösung bestimmt auf einen Gehalt an Thiosulfat schliessen, weil dieselbe auch durch Monocarbonat, bekanntlich die häufigste Verunreinigung des Bicarbonats, bedingt sein könnte.

Beide Verfasser fanden geringere Qualitäten des Natriumbicarbonats immer mit unterschwefligsaurem Natrium verunreinigt, während bessere Sorten sich meist frei davon erwiesen. (*Pharm. Zeit.* **31**, *420 und 455.*)

Syrupus Althaeae. — Um einen auch in der heissen Jahreszeit sehr haltbaren Altheesaft zu erhalten, soll man nach H. Noffke 10 Theile Rad. Althaeae conc. mit destillirtem Wasser gut abwaschen, dann mit 5 Theilen Spiritus und 250 Th. destillirtem Wasser drei Stunden maceriren, coliren ohne zu pressen und der Colatur noch destillirtes Wasser hinzugeben so viel als nöthig zu 400 Theilen. In dieser Flüssigkeit werden 300 Theile Zucker durch Erhitzen gelöst, unter Zusatz von etwas Filtrirpapierbrei ein paar Male aufgekocht, colirt, noch heiss filtrirt und das Filtrat schnell auf 500 Theile eingedampft. Der fertige Saft wird noch heiss in kleinere oder grössere Flaschen, die gut gereinigt und trocken sein müssen, gefüllt; so dargestellt besitzt der Altheesaft eine hellgelbe Farbe, ist vollständig klar und vorzüglich haltbar. — Der mit Dieterich's zehnfach concentrirtem Altheesaft hergestellte Syrupus Althaeae ist nach Verf. anfänglich sehr schön, hält sich aber kaum drei bis vier Tage. (*Pharm. Zeit.* **31**, *419.*)

Fabrikation von Saccharin. — Dieser jetzt viel besprochene und auch im Archiv schon erwähnte künstlich dargestellte Süssstoff ist bekanntlich Benzoësäuresulfinid und der Name „Saccharin" erscheint darnach nicht sehr glücklich gewählt. Zu seiner Darstellung wird Toluol mit Schwefelsäure bei einer Temperatur, welche 100° nicht übersteigen darf, sulfurirt. Die Sulfosäuren werden über das Calciumsalz in das Natriumsalz übergeführt; das trockene Natriumsalz wird mit Phosphortrichlorid gemischt und ein Chlorstrom unter beständigem Umrühren über das Gemisch geleitet. Nach Beendigung der Umsetzung wird das gebildete Phosphoroxychlorid abdestillirt und das Gemisch der entstandenen Chloride stark abgekühlt. Das Paratoluolsulfochlorid krystallisirt aus, das Orthochlorid bleibt flüssig und wird durch Centrifugen etc. abgesondert. Durch Ueberleiten von trockenem Ammoniakgas oder durch Mischen mit Ammoniumcarbonat oder Bicarbonat wird das Orthochlorid

in das Orthotoluolsulfamid übergeführt, welches, in Wasser schwer löslich, vom Chlorammonium durch Auswaschen befreit wird. Durch Oxydation, indem man das Amid in ein stark verdünntes Kaliumpermanganat einträgt, und in dem Grade, wie freies Alkali und Alkalicarbonat entsteht, letzteres durch vorsichtigen Zusatz von Säuren abstumpft, wird das Amid in das Benzoësäuresulfinid übergeführt. Es resultirt zunächst eine Lösung des orthobenzoësulfaminsauren Kaliums, welche von Mangandioxydhydrat getrennt wird. Auf Zusatz von Säure scheiden sich aus der Lösung Krystalle des Benzoësäuresulfinids oder der Anhydroorthobenzoësulfaminsäure ab. (*Dingler's polyt. Journal* 261, *95.*) *G. H.*

Vom Auslande.

Zur Prüfung des Chininsulfats. — Der unermüdliche holländische Chinologe de Vrij giebt eine neue Vorschrift zur Prüfung des Chininsulfats für solche Fälle, wo zur Anstellung der Oudemans'schen optischen Probe Instrumente und Uebung fehlen.

5 g des zu untersuchenden Chininsulfats werden in einer Schale mit 12 ccm Normalschwefelsäure übergossen, die nunmehr mit ihrem Inhalt tarirte Schale bis zum Erscheinen kleiner Salzkrystalle an der Oberfläche im Wasserbade erwärmt, unter fortwährendem Rühren mit einem Glasstabe dem Erkalten überlassen und durch Wasserzusatz zu dem entstandenen Krystallbrei das ursprüngliche Gewicht wieder hergestellt. Dieser wird nunmehr in einen kleinen mit Glaswolle geschlossenen Trichter gebracht und allmählich die Menge von 12 ccm Mutterlauge und Waschwasser durch Abtropfenlassen gesammelt. Diese Flüssigkeit schüttelt man im wohlverschlossenen Glase mit 12 ccm Aether und einem kleinen Ueberschuss von Natronlauge, um dann nach 12stündigem Stehenlassen die ausgeschiedene Menge von Cinchonidin zu sammeln und zu wägen.

Jetzt kommt es noch darauf an, diejenigen Cinchonidinantheile zu erhalten, welche in dem Aether, sowie in der alkalischen Flüssigkeit suspendirt und endlich den Glaswandungen anhängend sind, was man durch Filtration durch Glaswolle, Ausspülen des Fällungsgefässes mit warmen Weingeist und Verdunsten dieses Spülwassers zur Trockne erreicht. In einem deutschen Chininsulfat wurden auf diesem Wege 9,54 Procent Cinchonidinsulfat nachgewiesen.

Das ganze Verfahren beruht auf der Thatsache, dass saures Chininsulfat leicht krystallisirt und in 12 Theilen Wasser von 15° löslich ist, während die Sulfate des Cinchonidins und anderer Nebenalkaloïde sich sehr leicht in Wasser lösen und sehr schwierig aus wässerigen Lösungen krystallisiren, so dass sie bei vorbeschriebener Behandlung in der Mutterlauge verbleiben und in dieser bestimmt werden können. (*Le Moniteur du praticien, 1886, Juillet, p. 157.*)

Ueber Sparteïn und seine Salze, welche ja seit neuerer Zeit therapeutische Verwendung finden, haben Grandval und Valser einige Mittheilungen veröffentlicht, welche mit Angabe einer specifischen Reaction beginnen. Zu einem Tropfen auf einem Uhrglase befindlichen Schwefelammoniums bringt man ein wenig Sparteïn oder Sparteïnsalz, wobei alsbald eine bleibende orangerothe Färbung auftritt.

Als Diaminbase muss das Sparteïn gleich dem Chinin neben einem basischen ein neutrales und ein saures Sulfat liefern können. Ersteres, direct in alkoholischer Lösung dargestellt, erscheint als unkrystallisirbare gummiartige Masse, während das neutrale, auf gleichem Wege erhaltene mit 8 Aeq. Wasser in grossen Rhomboëdern gewonnen wird und das dritte wieder sehr hygroskopisch ist, sich übrigens beim Versuche, es im Trockenschrank zu trocknen, unter Röthung zersetzt.

Das Jodhydrat erhält man durch Behandeln einer heissen 5procentigen Lösung des Sulfats mit einem Ueberschuss von Jodkalium beim Erkalten und

freiwilliger Verdunstung in prismatischen Krystallen, das Bromhydrat auf analogem Wege als Nadeln, das weit löslichere Chlorhydrat auf directem Wege. Während die basischen Haloïdsalze die allein krystallisirbaren sind, kommt diese Eigenschaft unter den Sulfaten des Sparteïns nur dem neutralen Salze zu. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, pag. 65.*)

Die Electrolyse des wasserfreien Fluorwasserstoffs führte Moissan in einer Platinröhre von U-Form bei -50° aus und erhielt dabei am negativen Pol eine Entwicklung von Wasserstoff, am positiven diejenige eines Gases, welches von Quecksilber unter Bildung von Quecksilberfluorür absorbirt wurde, Wasser unter Bildung von Ozon zersetzte, Phosphor und Silicium entzündete, aus Chlorkalium Chlor frei machte und Schwefel unter Erhitzung verflüssigte. Weitere Untersuchungen sollen die Natur dieses Gases, welches vielleicht Fluor ist, feststellen. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, pag. 113.*)

Der Widerstand des Colchicins gegen die Fäulniss scheint ein sehr beträchtlicher zu sein. Ogier vergiftete drei Hunde durch hypodermatische Injection von 0,5 und 0,1 g Colchicin, sowie durch innerliche Darreichung von 0,5 g desselben. Nachdem die verendeten Thiere nahezu ein halbes Jahr in der Erde gelegen hatten, konnte nicht nur in allen Cadavern das Colchicin mit Sicherheit nachgewiesen werden, sondern es zeigte sich auch derjenige, welchem 0,5 g Colchicin subcutan applicirt worden waren, in einem entschieden weniger weit fortgeschrittenen Zustande der Verwesung. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 92, p. Ac. d. sc.*)

Zinkchlorid geht mit Salzsäure verschiedene feste Verbindungen ein, deren eine nach der Formel $2ZnCl^2.2H^2O.HCl$ zusammengesetzte, nach Engel durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Chlorzink bei gewöhnlicher Temperatur in rhomboëdrischen Krystallen erhalten wird, während nach weiterem Einleiten von Salzsäure in die Mutterlauge sich aus dieser bei 0° Krystallnadeln von beträchtlicher Länge abscheiden, welchen die Zusammensetzung $ZnCl^2.2H^2O.HCl$ zukommt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 90, p. Ac. de sc.*)

Hydrate von Chlorzink hat Engel nicht weniger als drei dargestellt, und zwar $ZnCl^2 + 3H^2O$, $ZnCl^2 + 2H^2O$, und $2ZnCl^2 + 3H^2O$, wovon die beiden ersten in isolirten, voluminösen Nadeln erhalten werden konnten. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 90, de l'Acad. de scienc.*)

Wirkung von Luft auf Haloïdsalze. — Wenn man auf die zur Rothgluth erhitzten Chloride, Bromide und Jodide der Alkalimetalle einen Luftstrom wirken lässt, so findet eine theilweise Abgabe der betreffenden Halogene statt, welche sich allerdings nur auf wenige Procente beziffert, übrigens nach Gorgeu beim Chlor am geringsten, beim Jod am bedeutendsten ist. Wird feuchte Luft verwendet, so erfolgt Bildung der betreffenden Wasserstoffsäuren. Befördert werden beide Vorgänge, wenn man die Chloride nicht für sich, sondern gemengt mit Thonerde der Einwirkung der Luft unterwirft. Es ist damit ein neuer Weg zur Jodfabrikation angedeutet. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 88, p. Ac. de sciences.*)

Die Stickstoffeinfuhr nach Frankreich in der Form von Natronsalpeter, Ammoniumsulfat und Guano kostet dieses Land nach Suilliot, Vorsitzender des Vereins chemischer Producenten, jährlich im Durchschnitt 28 Millionen Franken, während auf der anderen Seite die Stadt Paris allein im Jahr eine Stickstoffmenge ungenutzt durch ihre Kanäle abfliessen lässt, welche einen Werth von 40 Millionen Franken repräsentirt. Es wird dringend auf diese Verschleuderung eines Theiles des Nationalreichthums aufmerksam gemacht und darauf hingewiesen, dass alle jene Abfälle auf Stickstoffverbindungen verarbeitet und die betreffenden Etablissements so eingerichtet werden könnten, dass aus ihrem Betriebe keinerlei Belästigung für die Umwohner entstünde. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 85.*)

Ueber die Constitution des Pilocarpins veröffentlichen Hardy und Calmels eine längere Studie, worin sie zunächst die Richtigkeit der Formel $C^{11}H^{16}N^2O^2$ feststellen und bemerken, dass das Pilocarpin als Trimethylalanin aufzufassen sei. Sie fanden ferner, dass dasselbe Verbindungen mit den Aetzalkalien eingeht, welche durch Kohlensäure zersetzt werden und den Beweis dafür liefern, dass das Pilocarpin von einer nicht im freien Zustande existirenden Pilocarpinsäure durch Abgabe von H^2O derivirt. Andererseits zersetzt sich das Pilocarpin unter dem Einfluss von höheren Temperaturen oder Säuren leicht in das Pilocarpidin, $C^{10}H^{14}N^2O^2$, dessen krystallisirbares Chlorhydrat mit Chlorgold und Chlorplatin gut charakterisirte Doppelsalze bildet. Das von Harnack signalisirte Jaborandin ist nach den genannten Autoren, welche es nie erhalten konnten, nur Pilocarpidin plus 1 Mol. Wasser. Dagegen gewannen sie das Jaborin durch bruskes Erhitzen des Pilocarpins auf 140° als braune in Wasser unlösliche Masse, welche in Salzsäure aufgenommen mit Platinchlorid einen Niederschlag von der Zusammensetzung $PtCl^6H^2C^{22}H^{32}N^4O^4$ liefert. Endlich wird noch eine Jaborinsäure erhalten durch Behandeln der Verbindung von Pilocarpin und Baryt mit Kohlensäure und Trennung von dem gleichzeitig gebildeten Pilocarpidin durch Silbernitrat, welches nur die Jaborinsäure sofort fällt. (*Journ. de Pharm. et de Chimie 1886, Tome XIV, p. 68.*)

Der Niederschlag in Tinctura Opii crocata, welcher sich beim Aufbewahren in reichlicher Menge bildet und als feste Kruste den Boden und auch die Wandungen des Aufbewahrungsgefässes überzieht, ist von Pisanello untersucht worden. Nach ihm besteht derselbe in Folge der Wechselwirkung der Bestandtheile von Opium, Caryophylli und Cortex Cinnamomi theils aus den Tannaten der Opiumalkaloïde, theils und zwar seiner Hauptmenge nach aus Bestandtheilen der genannten Gewürze, welche durch einen nicht genau festgestellten, im Opium vorhandenen Stoff ausgeschieden und niedergeschlagen wurden. (*Annali di Chimica e di Farmacolog. 1886, p. 351.*)

Als Gouttes japonaises wird schon seit zwanzig Jahren in Frankreich jenes japanische Mentha-Oel importirt, welches man in Deutschland unter dem Namen Poho eingeführt hat, um es als Heilmittel bei Migräne zu verwenden. Sein wirksamer Bestandtheil ist nach Hupier, welcher denselben isolirt hat, ein Menthol, dessen Schmelzpunkt bei 42° gefunden wurde. Der Genannte führt bei dieser Gelegenheit an, dass Mayet vorzüglich wirksame Migränestifte aus Chloral 1, Menthol 1, Ol. Cacao 2 und Cetaceum 4 Theilen bereitet. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 121.*)

Piliganin nennt Adrian ein von ihm aus einer in Brasilien heimischen Varietät von Lycopodium Selago hergestelltes Alkaloïd, welches jedoch bisher nicht in Krystallen, sondern nur als gelbliche durchscheinende Masse von ähnlichem Geruche wie das Pelletierin erhalten wurde. Es giebt sämmtliche allgemeine Alkaloïdreactionen, löst sich in Wasser, Weingeist und Chloroform, wenig in Aether, bildet ein krystallisirbares Chlorhydrat, bewirkt Erbrechen und Durchfall und ist toxisch. (Sollte es sich nicht um ein Glycosid von der Gruppe des Vincetoxins handeln? D. Ref.) (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 155.*)

Magnesiagehalt im Portlandcement ist nach Lechartier sehr nachtheilig und zwar deshalb, weil die bei hohen Temperaturen geglühte Magnesia viel langsamer sich hydratirt, als die anderen Bestandtheile des Cements, d. h. Kalk und Thonerde, und bei ihrer Hydratirung erheblich an Volumen zunimmt. In Folge dessen tritt die Hydratirung erst dann für die Magnesia ein, nachdem der Cementguss längst fest geworden ist und Form angenommen hat. Diese Form und Festigkeit werden also durch den verspäteten Eintritt der Magnesia in die Reaction wieder aufgehoben und zerstört. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 142.*)

Als vegetabilisches Cholesterin ist von Arnaud der durch Husemann aus den Mohrrüben in krystallisirter Form erhaltene und Hydrocarotin getaufte Körper erkannt worden, und es behauptet derselbe ferner dessen Identität mit dem von Hesse aus der Calabarbohne dargestellten und zum Unterschiede von animalischem Cholesterin „Phytosterin" genannten Produkts. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 153.*)

Die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Benzoësäure bei Gegenwart von Schwefelsäure äussert sich bei gewöhnlicher Temperatur in einer Bildung von Salicylsäure, bei 200° in einer solchen von Phenol, wobei es indessen nicht ausgeschlossen scheint, dass auch in letzterem Falle zunächst Salicylsäure intermediär gebildet wird. (*Ac. de sc. par Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 144.*)

Cholesterin findet sich nach Heckel und Schlagdenhauffen in einer Reihe fetter Oele vegetabilischen Ursprungs, so in denen der Samen von Gynocardia odorata, Caesalpinia Bonduc, Abrus precatorius (Jequirity) und Erythroxylum hypericifolium, welche den genannten Körper an kochenden Alkohol abgeben. Bestimmung des bei 135—138° liegenden Schmelzpunktes, Löslichkeitsverhältnisse, Verhalten bei der Verseifung, sowie die charakteristische Rothfärbung mit Schwefelsäure und Chloroform oder einer Spur Eisenchlorid liessen über die Identität desselben keinen Zweifel. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 149.*)

Caroten will Arnaud den bisher als Carotin bezeichneten gelben Farbstoff der Mohrrüben, welcher sich übrigens noch in einer Menge anderer Pflanzen, besonders auch in den Tomaten findet, deshalb genannt wissen, weil sich bei seiner genauen Untersuchung gezeigt hat, dass er ein ungesättigter Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C^{26}H^{38}$ ist. Dieses Caroten wird aus dem Presssaft der zerkleinerten Mohrrüben durch Bleiacetat gefällt, dem Niederschlag durch Schwefelkohlenstoff entzogen und durch Waschen mit Petroläther gereinigt, wo es dann ein gelbes krystallinisches Pulver darstellt, welches an der Luft sehr leicht 20 Procent Sauerstoff aufnimmt, auch mit 2 Aeq. Jod ein in dichroitischen Krystallen erhältliches Additionsprodukt liefert. Seine charakteristische Reaction ist die intensive indigblaue Farbe, mit welcher es sich in Schwefelsäure auflöst. Aus 100 Kilo Mohrrüben werden höchstens 3 g Caroten erhalten. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 149.*)

Bleioxyd und Chlorammonium wirken nach Versuchen von Isambert so aufeinander, dass eine regelmässige Ammoniakentwicklung stattfindet, welche bei Vornahme des Processes im geschlossenen Raume ihre Grenze in der Erhöhung des Drucks findet, welcher natürlich mit fortschreitender Reaction zunimmt. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 145.*)

Die Löthung von Aluminiumgeräthen erwies sich bisher als eine ziemlich schwierige Aufgabe. Sie gelingt nach Bourbouze leicht, wenn man sich zu derselben einer Legirung von 1 Th. Zinn und 10 Th. Aluminium bedient. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 146.*)

Die Bonduc-Samen, welche als Fiebermittel Aufnahme in die indische Pharmakopöe gefunden haben, stammen nach Bouchardat und Lafont von zwei verwandten tropischen Leguminosen ab, nämlich von Caesalpinia Bonducella und Caesalpinia Bonduc. Der arzneilich wirksame Theil sind die Cotyledonen, welche u. A. 25 Proc. Oel, 2 Proc. Harz und Bitterstoff, 6 Proc. Zucker und 20 Proc. Albuminkörper und 36 Proc. Stärkemehl enthalten.

Dem durch Petroläther ausgezogenen Oele kann der Bitterstoff durch Weingeist entzogen werden, welcher letztere jenen beim Verdunsten als harzige Masse hinterlässt, welche durch weitere Behandlung mit Chloroform und Wasser sich in das eigentliche Harz und den wirklichen Bitterstoff trennen

lässt. Dieser stellt das eigentlich wirksame Princip der Droge dar und soll sich in Gaben von 0,1—0,2 g bei Intermittens ebenso sicher bewährt haben, wie Chinin. Er hat die Zusammensetzung $C^{14}H^{15}O^{5}$, stellt ein weisses, in Wasser kaum, in Aether und Schwefelkohlenstoff wenig, in Weingeist, Chloroform und Eisessig leicht lösliches Pulver dar, welches sich in Salzsäure und Schwefelsäure nach einiger Zeit mit rother Farbe löst. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 115.*) Dr. *G. V.*

Chininsulfat. — Die optische Methode zur Prüfung des Chininsulfats, für welche erst kürzlich de Vrij eintrat, wird von O. Hesse einer sehr eingehenden Kritik unterzogen, deren Schlussresultat ist, dass die genannte Methode wenigstens in der von de Vrij empfohlenen Form zu verwerfen sei. Während zunächst schon der Uebelstand besteht, dass der eine nach der alten Methode Oudemans mit der Lösung der Sulfate arbeitet, während der andere diejenige der Tartrate benutzt, und dass die Resultate beider Methoden aufeinander bezogen werden, so ist ferner nach Hesse zu bemerken, dass selbst dann, wenn man nach de Vrij nur die Lösung der Tartrate zur Polarisation benutzt, doch falsche Resultate erhalten werden können, weil sich eine Zwischenstufe, ein Hydrochinintartrat bildet, welches ganz anders polarisirt, als das Chinintartrat. Hesse giebt folgende Zahlen an:

Chinintartrat (a) D = —212,5°
Hydrochinintartrat = —176,9°
Cinchonidintartrat = —132,0°.

Das Hydrochinintartrat $(C^{20}H^{26}N^{2}O^{2})^{2}C^{4}H^{6}O^{6}+H^{2}O$ ist ebenso schwer in Wasser löslich als das entsprechende Chininsalz und wenn also das käufliche Sulfat mit einem löslichen Tartrat gefällt wird, so enthält der Tartratniederschlag auch die ganze Menge des Hydrochinins. Da nun dieses einen Drehungswinkel hat, welcher zwischen demjenigen des Chinins und demjenigen des Cinchonidins liegt, so kann nach der optischen Methode ein vollkommen reines Chininsulfat für cinchonidinhaltig erklärt werden. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 1025.*)

Morphiumlactat. — Das milchsaure Salz des Morphiums wird nach Dott aus wässeriger Lösung in vierseitigen Prismen erhalten. Es ist in 8 Theilen Wasser und in 93 Theilen Spiritus (von 85 Grad) bei 15° C. löslich, bei 110° C. zersetzt es sich bereits unter Bräunung. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 959.*)

Zersetzung von Phosphaten durch Natriumbisulfat. — Verschiedene Versuche, welche Volney mit der Löslichkeit des Apathits in Natriumbisulfat gemacht hatte, führten denselben dazu, dieses Lösungsmittel auch bei andern phosphatreichen Gesteinen anzuwenden. Er erzielte sehr günstige Resultate, die Phosphorsäure, ob an Aluminium, Calcium oder Eisen gebunden, wird gelöst und Natriumphosphat gebildet. Das feingepulverte Mineral wird mit dem Natriumbisulfat vermischt und auf 450° C. erhitzt, bei welcher Temperatur es vollkommen geschmolzen ist. Die erkaltete Masse wird dann in Wasser gelöst, wenn reich an Phosphorsäure auf 100 ccm verdünnt und darauf 20 ccm zur Bestimmung der Phosphorsäure verwendet. (*Journ. Amer. Chem. Soc. 1886, Seite 33.*)

Chininhydrat. — In dem wissenschaftlichen Streite, welcher zwischen Hesse und Fletcher über diesen Gegenstand entstanden war, liegen auf Grund neuerer Versuche wieder einige Beobachtungen von Hesse vor. Das Chinin wird nach Hesse aus einer Lösung seiner Salze durch Ammoniak amorph und wahrscheinlich anhydrisch gefällt, doch nimmt es schon nach einiger Berührung mit Wasser Hydratwasser auf und verwandelt sich schliesslich vollkommen in krystallinisches Trihydrat. Wenn Ammoniak in grossem Ueberschuss vorhanden und die Lösung nicht zu concentrirt ist, erhält man das Chinintrihydrat in wohlausgebildeten Nadeln.

Bei einer Temperatur von 40° verliert dieses Trihydrat allmählich sämmtliches Wasser, bei einer Temperatur von 30—32° behält es jedoch fast 2,5 Procent, welche auch bei längerem Erwärmen bei dieser Temperatur nicht verloren gehen, die Beobachtung de Vrij's, dass das Chininhydrat auch bei 100° einen Theil seines Wassers behalte, ist nach Hesse nicht richtig. Aus Aether, besonders wenn derselbe mit Wasser in Berührung ist, krystallisirt das Chinin auch als Trihydrat, doch erhält man es zuweilen auch amorph. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 937.*)

Intoxication durch Belladonna-Salbe. — Dr. J. Bloomfield erzählt einen Fall, in welchem er nach Schwellung der Speicheldrüsen bei einer Pneumonie Belladonnasalbe verordnete. Nach der zweiten Einreibung bekam der Kranke starke Pupillenerweiterung, Schwindel und Hallucinationen, welche längere Zeit andauerten, sich jedoch nach Aussetzung des Mittels nicht wiederholten. (*Therap. Gazette 1886, Nr. 5.*)

Der Drogenexport Amerikas. — Nach einer Mittheilung von L. A. Haber in den „Proceedings of the amer. Pharm. Society" betrug die Gesammtausfuhr Amerikas an Drogen, Chemikalien und Arzneien

im Jahr 1885	4 806 186	Dollars,
- - 1884	4 694 386	-

Hiervon vertheilten sich im Jahr 1885

auf die verschiedenen Säuren	133 582	Dollars,
auf Pottasche	37 782	-
Dinten und Dintenstoffe	656 148	-
Ginseng	751 168	-
Patentmedicinen	1 317 483	-
Wurzeln, Rinden, Samen, Blüthen	116 695	-
Alles Andere	1 793 328	-

Die ausgeführten Rohdrogen zählt Haber besonders auf, es sind etwa 70 verschiedene Arten von Pflanzen oder Pflanzentheilen, welche grösstentheils nach Europa gehen. Ausser den bekannten alten und neuen Arzneipflanzen finden wir eine grössere Anzahl, welche nur technische Verwendung finden.

Fast die gsammte Menge des Ginsengs geht nach China; für Dinten und Dintenstoffe war im Jahr 1884 Deutschland der stärkste Abnehmer, die grösste Menge von Drogen erhält ebenfalls Deutschland, dagegen hat für Patentmedicinen England den stärksten Verbrauch. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 1013.*) Dr. *O. S.*

Chionanthus virginica. — Ein Strauch oder kleiner Baum, welcher in den Vereinigten Staaten vorkommt. Die Wurzelrinde, welche ausser anderen Stoffen Saponin enthält, wird von J. Henning als ein ausgezeichnetes Mittel gegen Gelbsucht empfohlen. Man giebt davon 1 bis 2 g mehrmals täglich in Form des Fluidextracts. Als eine sehr gute Formel giebt Henning die folgende an:

R. Extr. chionanthi fluid. 30,0
(Podophyllum 3,5)
Kalii acetic. 15,0
Aq. dest. q. s. ad 120,0.

(*Therap. Gazette 1886, Nr. 4, Seite 230.*)

Radix Alkannae. Menge des Farbstoffes. — Nach einer kurzen Beschreibung der Pflanze und Wurzel giebt C. J. Thompson vier Werthbestimmungen in Rücksicht auf den Farbstoff an. Es fanden sich 5,5; 5,2; 5,6 und 6,02 Procent. Der Farbstoff ist löslich, wenn er direct mit einem Alkalihydrat ausgezogen wird, er geht dadurch in ein dunkles Blau über, welches durch Zusatz einer Säure wieder in Carmoisinroth verwandelt wird.

Thompson empfiehlt auf Grund dieses und einiger anderer Versuche den Farbstoff der Alkannawurzel als Indicator. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 860.*)

Hopeïn. — Die Stimmen aus England, dem Mutterlande des bekannten Hopeïn-Schwindels, mehren sich jetzt ebenfalls und erklären das sogenannte Hopeïn für Morphin.

B. H. Paul untersuchte kürzlich eine Sorte Hopeïn, welche sich ganz anders als das bisher bekannte verhielt.

Es konnte daraus eine Substanz isolirt werden, welche anfangs für Atropin gehalten wurde, sich jedoch bald als Cocaïn erwies; das vermeintliche Hopeïn war in diesem Falle ein Gemisch von 70 Theilen Morphin und 30 Th. Cocaïn. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 877.*)

Physiologische Wirkung des Benzoyl-Ecgonins. — Die physiologische Wirkung des in jüngster Zeit in Zusammenhang mit dem Cocaïn häufig genannten Körpers hat Ralph Stockman untersucht. Er kommt zu dem Schlussresultat, dass Benzoylecgonin in Bezug auf seine therapeutische Verwendbarkeit dem Coffeïn nahe steht, dass dagegen die das Cocaïn charakterisirenden Eigenschaften vollständig fehlen. Interessant ist hier, dass der Unterschied der beiden Körper nur in dem Fehlen einer Methylgruppe besteht und dass ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Constitution und Wirkung bei dem Strychnin und Methylstrychnin vorkommt. (*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 897.*)

Vergleichende Farbenreactionen zwischen Strychnin, Gelseminin, Hydrastin und Berberin. — Die Farbenreactionen der genannten Alkaloïde, welche in mancher Beziehung sich ähnlich sind, hat A. B. Lyons studiert und er fasst die Resultate seiner Untersuchungen wie folgt zusammen:

Strychnin giebt mit Schwefelsäure und oxydirenden Agentien zuerst indigblaue, darauf purpurne, violette und schliesslich eine blassrothe Farbe. Die Säure muss ziemlich stark sein, um die Reaction hervorzurufen.

Gelseminin auf dieselbe Weise behandelt giebt eine purpurne Färbung, jedoch ohne eine Spur von indigblau und ohne in roth überzugehen. Einige Sorten von Gelseminin lösten sich im ersten Augenblick mit gelber Farbe, welche darauf nicht in purpurn, sondern in dunkelkirschroth bis braun übergeht, so dass also diese Reaction derjenigen des Hydrastins sehr ähnlich ist.

Hydrastin wird zuerst carmoisinroth, darauf braun und zuweilen am Schlusse grün. Die Farben werden auch durch Natriumnitrat, durch Spuren freier Salpetersäure und durch Baryumjodat erzeugt.

Berberin wird zuerst intensiv purpurroth, darauf braun, welche Farbe längere Zeit beständig ist im Gegensatze zum reinen Gelseminin. Die Färbungen entstehen am besten mit einer 40 bis 50procentigen Schwefelsäure. (*Drugg. Circular 1886, Seite 101.*)

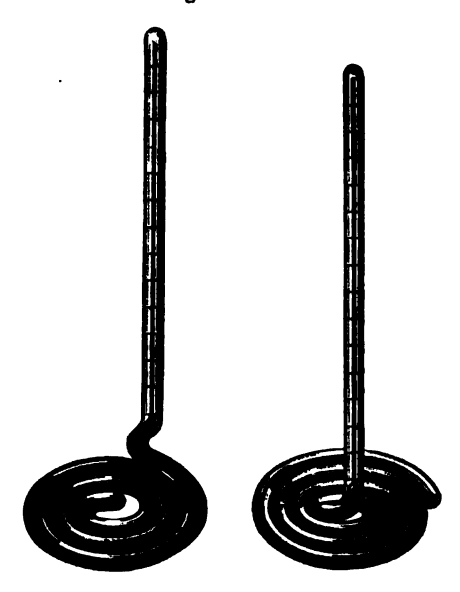
Chininhydrat. — Flückiger macht über neuere Versuche Mittheilung, welche andere Resultate ergaben, als die vor einiger Zeit referirten von Fletcher. Der letztere Autor hatte gefunden, dass Chinin, mit Ammoniak gefällt und ohne Anwendung von Hitze bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, als Monohydrat und nicht als Trihydrat erhalten wird. Dem gegenüber bemerkt Flückiger, dass durch Fällen mit Ammoniak Lösen des Niederschlags im Ueberschuss des Reagens und Auskrystallisiren sowohl, als auch durch Fällen mit geringer Menge Ammoniak und Abfiltriren des amorphen Niederschlags immer das Trihydrat erhalten würde. Durch andere Methoden können jedoch andere Hydrate des Chinins erhalten werden; da jedoch alle amorph sind und nicht beständig, so bezweifelt Flückiger, dass es wahre chemische Verbindungen seien. Die einzige krystallisirbare Verbindung ist das Trihydrat. Weiterhin wird noch betont die Eigenschaft des Chinins, mit

gewissen organischen Körpern Verbindungen einzugehen, wie z. B. mit Benzol, vielleicht auch mit Aether. Die Formel für die Benzolverbindung ist:

$$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 + C^6H^6 + 2H^2O.$$

(*Pharm. Journ. Transact. 1886, Seite 897.*)

Neue Form für ein Thermometer. — Eine für manche Zwecke praktische Form eines Thermometers giebt Ch. Rice an. Der untere Theil ist



in der Weise schlangenförmig gewunden, dass derselbe als Fuss dienen kann. Im Uebrigen wird das Instrument durch die Figur veranschaulicht. (*Amer. Drugg. 1886, Seite 62.*)

Die Menge der Stärke im Ingwer. — Aus Anlass einer gerichtlichen Untersuchung bestimmte Jones die Menge der Stärke im Ingwer, welche Bucholz (1817) mit 19,75 Procent angab.

Jones verfuhr nach der Methode von O'Sullivan, indem er die in der von Oel, Harz und Extractivstoffen befreiten Wurzel zurückgebliebene Stärke durch Diastase in Maltose und Dextrin überführte. Auf diese Weise erhielt Jones 52,92 Procent Stärke und das Gesammtresultat der Analyse war:

Feuchtigkeit	10,10
Aetherisches Extract	3,58
Alkoholisches -	3,38
Wässeriges -	3,66
Stärke	52,92
Cellulose, Asche, Verlust	25,42
	99,06.

(*Analyst. 1886, Seite 75. Chem. Drugg. 1886, Seite 413.*) Dr. *O. S.*

Asparagin von abweichender, statt der bekannten linksseitigen hemiedrischen eine holoëdrische Fläche zeigender Krystallform, verschiedenem optischen Verhalten und intensiv süssem Geschmack hat Piutti erhalten bei der Verarbeitung einer grossen Masse gekeimter Wicken. (*L'Orosi, 1886, pag. 198.*)

Nachweis von Blutflecken auf Geweben gelingt mittelst der bekannten Häminkrystallprobe nach Zanelli in zwei Dritteln der Fälle auch dann noch, wenn jene Flecken schon alt sind und die betreffenden Stoffe mit kaltem oder warmem Wasser ausgewaschen worden waren, nicht mehr dagegen, wenn mit Seife, Carbollauge oder Chlorkalklösung gewaschen wurde. (*L'Orosi, 1886, pag. 302.*)

Freie Schwefelsäure im Weine wird nach Pollacci am einfachsten und sichersten durch folgendes Verfahren nachgewiesen. Man befestigt an der Innenseite eines Becherglases eine Anzahl von etwa 1 cm breiten Filtrirpapierstreifen durch festes Andrücken an die befeuchtete Wand in der Art, dass zwischen den einzelnen Streifen, welche vom Boden des Glases bis ungefähr 1 cm über den Rand des letzteren hinausreichen, Zwischenräume von beiläufig 1 cm frei bleiben. Das Becherglas wird zur Hälfte mit Wein gefüllt und 36 Stunden an einem warmen und luftigen Orte der Verdunstung der in den Papierstreifen aufsteigenden Flüssigkeit Zeit gelassen, worauf man den das Glas überragenden Theil der Streifen abschneidet, nach leichtem Abtrocknen in einem Achatmörser zerreibt, mit Aether mehrmals auszieht, den Verdunstungsrückstand dieses Auszuges in Wasser aufnimmt, Salzsäure zugiebt und nun mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure prüft, wobei unter allen Umständen nur dann eine Trübung eintritt, wenn freie Schwefelsäure dem Weine zugesetzt worden war. (*L'Orosi, 1886, pag. 182.*)

Gelbe und orangerothe Azofarbstoffe im Wein können nach Cazeneuve nachgewiesen werden, indem man 10 ccm des betreffenden gelb gefärbten Weines entweder mit 0,2 g gelbem Quecksilberoxyd, oder mit 2 g feuchtem Bleioxydhydrat oder endlich mit 10 g gelatinösem Eisenoxydhydrat zum Sieden erhitzt und filtrirt. Hierbei wird der natürliche Weinfarbstoff von diesen Oxyden, besonders vollständig aber vom Eisenoxyd zurückgehalten, während jene Azokörper unverändert gelöst bleiben und sich durch die Färbung des Filtrats verrathen. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 499.*)

Sulfofuchsin im Wein wird bekanntlich nach dem Verfahren Facon-Cazeneuve durch Behandeln mit Manganhyperoxyd und Betrachten der Färbungsintensität des Filtrats quantitativ geschätzt. Nun hat Sambuc aber neuerdings nachgewiesen, dass man hierbei grossen Irrthümern ausgesetzt ist, da nicht nur der vegetabilische Weinfarbstoff, sondern auch das Sulfofuchsin in einem gewissen und zwar um so stärkeren Verhältniss vom Manganhyperoxyd zurückgehalten wird, je bedeutender der Zusatz an letzterem Farbstoff war. Auch der Vertheilungszustand und die sonstige Qualität des Braunsteins scheint dabei von wesentlichem Einflusse zu sein. (*Journ. Pharm. Chim. Tome XIII, p. 497.*)

Sambuc empfiehlt daher, die Prüfungsmethode in der Weise zu modificiren, dass die Färbungsintensität des Filtrates eines mit Manganhyperoxyd behandelten Weines nicht wie seither mit derjenigen einer einfachen Sulfofuchsinlösung, sondern mit der Farbe eines Filtrates zu vergleichen ist, welches man nach dem Behandeln eines mit einer gewissen Menge Sulfofuchsin versetzten, von Hause aus echten Rothweines mit Braunstein erhält. Allerdings muss vorher auf spektroskopischem Wege der Sulfofuchsingehalt des zu untersuchenden Weines approximativ ermittelt werden. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, Tome XIII, p. 554.*)

Die Theerfarbstoffe in sanitärer Beziehung will Cazeneuve durchaus nicht alle in einen Topf geworfen, noch schlechthin als Färbungsmittel von zum Genusse bestimmten Gegenständen verboten wissen. Er tritt nachdrücklich dafür ein, dass man gewisse dieser Farbstoffe, besonders solche aus der Reihe der Azofarben, nach genauer experimenteller Constatirung ihrer Unschädlichkeit ausdrücklich für derartige Verwendungen zulasse, dagegen um so unnachsichtiger gegen die Benutzung der anderen zu Felde ziehe. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, Tome XIII, p. 557.*)

Die Reduction von Nitraten zu Nitriten in Nährflüssigkeiten wie in der Ackererde erfolgt nach neuen Untersuchungen von Gayon und Dupetit durch die Intervention von Mikroben und zwar speciell durch das in zwei Modificationen vorkommende Bacterium denitrificans. Es ist dieser Vorgang weder eine eigentliche Gährung, noch eine secundäre Erscheinung, sondern eine auf Rechnung des Sauerstoffs der Salpetersäure vor sich gehende, mit bedeutender Wärmeentbindung verknüpfte Verbrennung, Oxydation, organischer Substanz. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 34.*)

Ueber Chloralhydrat. — Unter dem Chloralhydrat des Handels findet man sehr häufig solches, welches etwas sauer reagirt und dessen Lösung durch Silbernitrat getrübt wird. Nach Guérin trifft dieses selten für das in Rhomboëdern aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff krystallisirte Präparat zu, sondern hauptsächlich für die in zuckerartigen Stücken vorkommenden Sorten und zwar deshalb, weil diese mechanisch Wasser eingeschlossen enthalten. Nun entsteht aber bei Einwirkung von Wasser auf Chloralhydrat Ameisensäure und Chlorwasserstoffsäure, woher dann das oben bezeichnete Verhalten eines solchen Chloralhydrats bei der Untersuchung sich erklärt. (*Bull. de Pharm. de Lyon par Rép. de Pharm. 1886, p. 253.*)

Pereirin. — Dieses aus der Rinde der brasilianischen Paupereira durch Correia dos Santos hergestellte Alkaloïd wird als leicht lösliches Chlorhydrat gegen Sumpffieber angewendet und soll in seiner Wirkung dem Chinin und Arsenik überlegen sein. Man giebt es in der Menge von 2 g vier Stunden vor dem zu erwartenden Anfall. (*Rép. de Pharm. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 22.*)

Der Petroleumäther des Handels ist nach Péquart weit davon entfernt, rein zu sein. — Die einfache Thatsache, dass beim Verdunstenlassen einer Probe von 100 g kein dem Auge sichtbarer Rückstand hinterbleibt, genügt nicht zum Beweise des Gegentheils. Wird aus grösseren, mehrere Liter betragenden Mengen der unter 65° flüchtige Antheil abdestillirt, so geht dann bei Erhöhung der Temperatur auf 70° eine zwar farblose, aber verschieden riechende und Lackmus schwach röthende Flüssigkeit über, welche sich mit concentrirter Schwefelsäure gelb und weiterhin bräunlich färbt. Geht bei jener Temperatur nichts mehr über, so wird dann bei etwa 95° ein schwarzes Retortenprodukt erhalten, welches sich erkaltet in eine gelbliche, durchscheinende und in eine untere, dunkel gefärbte und stark sauer reagirende Schichte sondert. Man wird sich also, wo es, wie bei vielen chemischen Untersuchungen, auf absolute Reinheit ankommt, durch Rectification unter 65° einen reinen Petroleumäther verschaffen müssen.

Péquart hat auch über den Grad der Löslichkeit verschiedener Körper im Petroleumäther nicht uninteressante Beobachtungen gemacht. Ammoniakgas wird vom Petroleumäther in einer gewissen Menge aufgenommen, wobei Explosionen vorkommen können. Die fixen Aetzalkalien, obwohl für sich darin nicht löslich, werden es durch vorheriges Lösen in einer möglichst geringen Menge Weingeist, obschon letzterer für sich nicht in dem entsprechenden Verhältniss mit Petroläther mischbar ist, so dass man also den Fall auch umkehren und sagen kann, der Alkohol werde durch Auflösen von Aetzalkalien in demselben leichter in Petroleumäther löslich. Ganz Aehnliches gilt für die Löslichkeit von Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure im Petroläther, auch hier wird durch vorheriges Mischen mit Weingeist die Löslichkeit vermittelt, während für Jod und Brom das Umgekehrte gilt, indem hier durch Weingeistzusatz die schon effectuirte Lösung einer Zersetzung Platz macht. Weingeist vermag etwa sein gleiches Volum Petroläther zu lösen, wogegen der letztere nur sehr wenig Weingeist aufnimmt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 14.*)

Colombin bereitet Duquesnel durch Ausziehen der gepulverten Colombo-Wurzel mit 75procentigem Weingeist, Abdestilliren des letzteren und Be-

handeln des syrupartigen Rückstandes mit Chloroform, welches alles Colombin aufnimmt, Abdestilliren des Chloroforms, Entfernung des Farbstoffs durch schwachen und Umkrystallisiren des Colombins aus starkem Weingeist, wobei eine Ausbeute von höchstens 0,4 Procent erhalten wird. Das so erhaltene Produkt ist krystallisirt, trotz geringer Löslichkeit in Wasser sehr bitter, regt nach Roux in geringen Mengen gegeben die Gallensecretion und Verdauungsthätigkeit an, wirkt aber sehr leicht zu heftig, so dass 0,04 g als Maximaltagesgabe gelten können, und im Ganzen genommen die Verwendung der gepulverten Wurzel rathsamer erscheint. (*Rép. de Pharm. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIII, p. 615.*)

Aethyloxycaffeïn. — Diese Verbindung, welche sich vom Caffeïn in der Art unterscheidet, dass in letzterem ein Atom Wasserstoff durch die Oxäthylgruppe OC^2H^5 ersetzt erscheint, wurde von Dujardin-Beaumetz auf ihren therapeutischen Werth geprüft und dabei gefunden, dass die neue Verbindung eine ausgesprochen sedative Wirkung auf das Cerebrospinalsystem äussert und deutlich narkotische Eigenschaften zeigt. Bei Behandlung der Migräne wird sie in Dosen von 0,25 g verwendet und dem Caffeïn vorgezogen. Um die bei seinem Gebrauch sich mitunter einstellenden unerwünschten gastrischen Nebenerscheinungen zu bekämpfen, wird das Präparat in folgender Begleitung gegeben:

Aethyloxycaffeïn . .	0,25
Natr. salicylic. . . .	0,25
Cocaïn. hydrochlor. .	0,10
Aq. Flor. Tiliae. . .	60
Syrup. Capill. Ven. .	20.

S. Auf einmal zu nehmen. (*Bull. géner. de thérap. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIII, p. 611.*)

Die Trennung von Arsen und Antimon kann, besonders auch in forensischen Fällen, nach Zambelli und Luzzato sehr leicht und sicher mittelst Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt werden, indem man den noch feuchten Schwefelwasserstoffniederschlag der beiden Körper, also deren Sulfide, im gut ausgewaschenen Zustande einige Stunden lang auf etwa 40° erwärmt, dann auf nahezu 100° erhitzt und filtrirt, wobei die entstandene Arsensäure in das Filtrat geht, das Antimon dagegen als unlösliches Oxyd auf dem Filter bleibt. Die Methode wird als sehr empfindlich bezeichnet. (*Annali di Chim. e Farmac. 1886, p. 229.*)

Zum Nachweis von Glycose in Harn oder wässeriger Lösung empfiehlt Agostini 5 Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit mit 5 Tropfen einer $^1/_{10}$ procentigen Goldchlorid- und 2 Tropfen einer 5 procentigen Kalilösung zum Sieden zu erhitzen, wo sich dann bei Anwesenheit von Traubenzucker nach dem Erkalten die wässerige Lösung violett, der Harn weinroth gefärbt zeigen wird, wenn im ersteren Falle mindestens $^1/_{100000}$ tel, im zweiten $^1/_{1000}$ tel Glycose vorhanden ist. Zwar soll diese Prüfungsweise auf Harnzucker vor allen übrigen das voraus haben, dass kein anderer im Harn vorkommender Stoff diese Reaction selbst giebt oder deren Eintreten mit Zucker verhindert, allein der Verfasser hält es doch für zweckmässig, das Eiweiss als einigermaassen nachtheilig vorher durch Kochen und Filtriren zu entfernen. (*Annali di Chim. e Farm. 1886, p. 228.*

Die Leitungsfähigkeit des Kreosots für den electrischen Strom nimmt nach Bartoli mit steigender Temperatur regelmässig zu bis gegen + 50°, bleibt zwischen 70 und 120° constant, um dann von 120 bis 170° rasch abzunehmen. Dabei ist es ganz gleichgültig, ob rasch oder langsam erwärmt wurde, sowie, ob der Versuch mit einem Kreosot schon oft angestellt wurde oder nicht. Einen Grund dieses eigenthümlichen Verhaltens kennt man nicht. (*L'Orosi, 1886, Anno IX, p. 145.*)

Die Giftigkeit der Fieberharne im Verhältniss zu derjenigen normaler Harne ist von Feltz experimentell an Hunden geprüft und dabei etwa drei mal so gross gefunden worden. Während von normalen Harnen $^1/_{15}$ des Körpergewichts des Versuchsthieres, entsprechend ungefähr der in drei Tagen von diesem selbst producirten Harnmenge zur Hervorbringung toxischer Effecte nöthig ist, so genügt hierzu vom Fieberharn Typhus-, Scharlach-, Tuberkel- und Pneumonie-Kranker schon $^1/_{60}$ des Körpergewichts, also etwa die Harnmenge von 24 Stunden. Bei allen diesen Versuchen wurde der Harn direct in die Venen der Hunde eingespritzt. (*Ac. d. sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 580.*)

Zur Hopfenconservirung für Brauzwecke empfiehlt Boulé ein eigenthümliches Extractionsverfahren. Zunächst wird das Lupulin mechanisch von den Fruchtzapfen getrennt, aus den letzteren durch Ausziehen mit heissem Wasser und Abdampfen im Vacuum ein trockenes Extract bereitet und dieses im gepulverten Zustande wieder mit dem Lupulin gemischt. Dieses allerdings sehr rationell bereitete Hopfenextract wird nun in Blechbüchsen verpackt, diese luftleer gemacht, die ausgepumpte Luft durch Kohlensäure ersetzt und die Büchsen verlöthet. Man soll hierdurch nicht nur alle Hopfenbestandtheile unbeschränkte Zeit hindurch conserviren können, sondern auch nur geringere Hopfenmengen auf gleiche Bierquanten bedürfen. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 580.*)

Die saure Glycosegährung, hervorgerufen durch Aussaat von Micrococcus oblongus in eine mit überschüssiger Kreide versetzte, auf 35° erhaltene Mischung von Hefewasser und Glycoselösung, lieferte Boutroux reichliche Mengen des krystallisirten Kalksalzes einer von ihm Zymoglyconsäure genannten Säure, deren Alkalisalze nicht krystallisirbar sind und mit den meisten Metallsalzen Niederschläge geben. Sie reduciren Silbersalze, Fehling'sche Kupferlösung und Kaliumpermanganat. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 578.*)

Chromoxydmodificationen sind von Reccura studiert worden. Wird eine Lösung von Chromchlorid oder von einem violetten Chromsalz mit einer ausreichenden, d. h. 3 Aequivalente betragenden Natronmenge gefällt, so erhält man die erste Modification, welche dadurch charakterisirt ist, dass sie sich in 2 HCl zwar unter Entbindung von 12,5 Cal. auflöst, allein nun auf Zusatz von einem weiteren Aequivalent HCl abermals 8,2 Cal. entbindet. Die andere Modification wird ebenfalls aus Sesquichlorid, aber durch 2 Aequivalente Natron gefällt und setzt sich nur mit 2 HCl unter Entbindung von 14,1 Calorien um, während weiterer Salzsäurezusatz keinen thermischen Effect mehr äussert. Diese Lösung ist grün, diejenige der ersten Modification violett.

Diese beiden Chromoxyde geben in überschüssiger Natronlauge gelöst und durch Neutralisation der letzteren mit einer Säure wieder ausgeschieden, eine dritte und zwar die stabilste Modification von Chromoxyd, in welche auch die beiden anderen allmählich übergehen. Sie entwickelt mit 2 HCl 10 Calorien, mit weiterer Salzsäure keine Wärme mehr. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 576.*)

Die Umwandlung von Hämoglobin in Metahämoglobin innerhalb der Blutbahn erfolgt nach Hayem durch eine Reihe toxischer und medikamentöser Stoffe, jedoch ist die Art dieser Wirkung für die einzelnen derselben sehr verschieden, indem manche, wie Amylnitrit und Kaïrin nur das in den Blutkörperchen enthaltene, andere, wie Natriumnitrit und Pyrogallussäure, auch das freie, andere, wie die Ferricyanüre, nur das freie Hämoglobin umwandeln. Nur in dem zweiten Falle geht damit eine Zerstörung der Blutkörperchen Hand in Hand, so dass Anämie eintritt, während in dem ersteren Falle wieder eine allmähliche Reduction des Metahämoglobins stattfindet. Bekanntlich ist das letztere eine stabilere Verbindung des Hämoglobins mit Sauerstoff, als das Oxyhämoglobin. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 524, de l'Ac. sc.*)

Die Digitalinsorten des Handels hat Lafon untersucht und dabei gefunden, dass das krystallisirte Digitalin von Nativelle, das krystallisirte und amorphe von Homolle und Quévenne, sowie von Duquesnel, und endlich das krystallisirte von Mialhe sowohl unter sich als mit dem Digitoxin von Merck in folgenden Eigenschaften übereinstimmen: Alle sind völlig und leicht löslich in Chloroform, schwierig in Aether, unlöslich in Benzin. Sie färben sich mit concentrirter Salzsäure grün, mit Schwefelsäure, Weingeist und einer Spur Eisenchlorid prachtvoll blaugrün. Ein amorphes und ein krystallisirtes von Merck bezogenes Digitalin gaben diese Reactionen nicht, woraus der Verfasser den Schluss zieht, dass nur das Merck'sche Digitoxin als Digitalin im Sinne des französischen Codex zu betrachten sei, welcher eben von seinem Digitalin die erwähnten Charaktere verlangt. Zugleich wird der Wunsch ausgesprochen, sich doch einmal endgültig und allgemein über eine einzige Digitalinsorte zu verständigen. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, Tome XIII, pag. 548.*)

Die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in Bodenarten wurde von Berthelot zu dem Zwecke vorgenommen, sich auf diesem Wege Klarheit zu verschaffen über die sonst unbestimmbare Menge jener Mikroorganismen, deren Anwesenheit im Boden diesen zur directen Aufnahme und Bindung von freiem Stickstoff aus der Atmosphäre befähigen soll. Zur Vermeidung von Irrthümern wird die zu untersuchende Bodenart vor dem Erhitzen mit Kupferoxyd durch Erwärmen mit einer ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure und nachheriges Trocknen von der Kohlensäure der vorhandenen Carbonate befreit und dann erst zur Verbrennungsanalyse geschritten, welche auf 1 Kilo etwa 1—2 g organischen Kohlenstoff ergab, der nur auf Rechnung jener kleinsten, die Fixation des Stickstoffs vermittelnden Organismen geschrieben werden kann. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, Tome XIII, pag. 545.*)

Die Giftigkeit vieler Cytisusarten ist von Cornevin nachgewiesen worden, welcher zehn solche untersucht und nur zwei derselben, nämlich Cytisus sessilifolius und C. capitatus unschädlich gefunden hat, während C. nigricans und C. supinus deutlich, C. Laburnum, C. alpinus, C. purpureus, C. Weldeni, C. biflorus und C. elongatus sogar sehr ausgesprochen giftige Wirkung auf Menschen wie auf sämmtliche Hausthiere zeigten, auf letztere jedoch in sehr verschiedenem Grade wirkten. Nager ertragen innerlich jede Dosis ohne Schaden, können aber durch subcutane Application der Auszüge auch vergiftet werden. Der Tod erfolgt durch Lähmung der Respiration, dann erst des Herzes. Der Giftstoff findet sich zwar in allen Theilen der Pflanze, hauptsächlich aber in Wurzelrinde, Blüthen und Samen. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 522, de l'Ac. de sc.*)

Der chemische Nachweis von Colchicin in Vergiftungsfällen ist stets mit grossen Schwierigkeiten verknüpft und nun haben Vulpian und Schützenberger in einem praktischen Falle in ihrem Gutachten noch erklärt, dass auch das physiologische Thierexperiment nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse sie dabei im Stiche lasse. Sie schliessen daher ihre äusserst gründliche und umfassende gutachtliche Erklärung mit den für die Lage der Dinge auf diesem Gebiete sehr bezeichnenden Worten: „Die Ergebnisse unserer Untersuchungen schliessen die Annahme einer Vergiftung durch Colchicin zwar nicht aus, allein sie vermögen auch keinen unanfechtbaren Beweis für die Richtigkeit derselben zu erbringen.“ (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 504, aus Ann. d'hygiène.*)

Die Bestimmung von Harnstoff im Harn mittelst Natriumhypobromit und Messen des entwickelten Stickstoffs ist zwar sehr einfach, aber leider nicht frei von Mängeln, da hierbei auch aus anderen, wenngleich dem Harnstoff nahestehenden Substanzen Stickstoff entbunden und als Harnstoff berechnet wird. Huguet empfiehlt daher, wenn es sich um genaue Arbeiten han-

delt, einmal den Gesammtstickstoff mit Natronkalk und dann den Harnstoff allein mit Millon's Reagens zu bestimmen. Man erhält dabei zugleich den nöthigen Anhaltspunkt zur Beurtheilung, ob der Stoffwechsel überhaupt ein normaler ist, d. h. über neun Zehntel des Stickstoffs vollständig ausgenutzt und in Harnstoff übergeführt worden sind. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, Tome XIII, p. 502.*)

Die Harnuntersuchung auf Eiweiss nach der von Musculus empfohlenen Methode des Ueberschichtens von Salpetersäure mit Harn, wobei angeblich nur im Falle der Gegenwart von Eiweiss eine Trübung oberhalb der Berührungsfläche eintreten soll, ist nach Prunier in hohem Grade geeignet, Täuschung hervorzurufen, indem eine solche Wolkenbildung auch bei Anwesenheit von Peptonen sich bemerklich macht. Man soll daher bei einem scheinbar positiven Ergebniss der Untersuchung nie versäumen, sich durch Kochen des Harns mit Natriumsulfat und Zusatz von Essigsäure die Bestätigung der Anwesenheit von Eiweiss zu verschaffen. (*Journ. Pharm. Chim. 1886, T. XIII, p. 501.*) Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Lehrbuch der Arzneimittellehre. Mit gleichmässiger Berücksichtigung der österreichischen und deutschen Pharmakopöe bearbeitet von Dr. W. Bernatzik, Professor der Arzneimittellehre, und Dr. A. E. Vogl, Professor der Pharmakologie und Pharmakognosie an der Universität Wien. Zweite Hälfte, zweite Abtheilung (Schluss). Wien und Leipzig. Urban und Schwarzenberg. 1886. — Das im Archiv schon mehrfach erwähnte Lehrbuch der Arzneimittellehre findet im vorliegenden Hefte seinen Abschluss; es wird darin zunächst das Capitel: Neurotica alcoholica zu Ende geführt, dann folgen Neurotica alcaloidea und N. glycosidea. Den Schluss macht die 9. Abtheilung: Mechanisch wirkende Arzneikörper (Talcum, Spongia pressa, Laminaria, Gossypium etc.) und endlich ein Nachtrag, der einige während des Erscheinens des Werkes bekannter gewordene Arzneimittel behandelt, nämlich Ichthyol, Lanolin, Thallin, Antipepsin, Rhizoma Hydrastidis und Cortex Hamamelidis. Dem ganzen Werke geht ein 78 Seiten umfassender „Allgemeiner Theil" voraus, der von der Formbildung, Verordnungs- und Anwendungsweise der Arzneien handelt.

Druck und sonstige Ausstattung lassen nichts zu wünschen übrig. Das Werk ist für Mediciner geschrieben; da es aber auch für den Apotheker zweifellos sehr nützlich ist, im Besitz einer guten Arzneimittellehre zu sein, so mag demselben, falls er seine Wahl noch nicht getroffen, die Anschaffung des vorstehend angezeigten Werkes empfohlen sein.

Dresden. *G. Hofmann.*

Illustrirtes Lexicon der Verfälschungen und Verunreinigungen der Nahrungs- und Genussmittel, der Colonialwaaren und Manufacte, der Drogen, Chemikalien und Farbewaaren, gewerblichen und landwirthschaftlichen Produkte u. s. w., u. s. w. Herausgegeben von Dr. Otto Dammer. Leipzig. J. J. Weber, 1886. Fünfte Lieferung. — Die vorliegende Lieferung reiht sich den seither erschienenen Lieferungen des vortrefflichen Werkes würdig an. Die Artikel Oelkuchen, Papier, Pfeffergewürze (20 Seiten umfassend mit 48 mikroskopischen Figuren) und Pilze (mit 25 prächtig ausgeführten colorirten Abbildungen) sind wahre Schmuckstücke dieser Lieferung. Der Artikel „Reagentien" bietet eine recht hübsche Zusammenstellung von einfachen und zusammengesetzten Reagentien und Indicatoren, er scheint uns aber nicht recht in den Rahmen des Lexicons zu passen.

Die fünfte Lieferung sollte dem Prospecte gemäss den Schluss des Lexicons bilden, sie reicht aber nur bis zu „Salzsäure"; die Verlagsbuchhandlung kündigt deshalb noch eine sechste Lieferung an. Bei der vorzüglichen Bearbeitung, die das Lexicon erfährt, wird Jedermann sein Einverständniss mit dieser Ueberschreitung des ursprünglichen Planes sicher gern erklären.

Dresden. *G. Hofmann.*

La Vara de Esculapio. — Unter diesem Titel, welchen wir etwa mit „Gesundheitswacht" wiedergeben würden, erscheint seit dem 1. Juni d. J. zweimal monatlich eine Zeitschrift in Barcelona mit der Devise: „Hominum sanitas suprema lex esto". Dieselbe wird allen öffentlichen Behörden gratis geliefert und hat sich die Aufgabe gestellt, gegen jede Schädigung der öffentlichen und privaten Gesundheitspflege anzukämpfen, sie möge ausgehen, von wem sie wolle. Sie wendet sich also nicht allein gegen alle Fälschungen von Nahrungs- und Genussmitteln, sondern auch gegen den Geheimmittelschwindel, gegen Pfuscherei und Charlatanismus, indem sie alle zu ihrer Kenntniss gelangenden Fälle veröffentlicht und kritisch beleuchtet. Sie sucht ferner für eine genaue Abgrenzung der Rechte der Aerzte auf der einen, der Apotheker auf der anderen Seite zu wirken und überwacht nicht minder die Qualität der zum Verkauf gelangenden Medikamente. Wie man sieht, sind es schöne und gemeinnützige Absichten, welche das neue Blatt verfolgt und können wir demselben nur den besten Erfolg wünschen.

Heidelberg. Dr. *Vulpius.*

Ueber die Darstellung der Farbstoffe, sowie über deren gleichzeitige Bildung und Fixation auf den Fasern mit Hülfe der Electrolyse von Friedrich Goppelsröder. 1885. Selbstverlag. — In der Zeitschrift „Oesterreichs Wollen- und Leinen-Industrie" war eine Reihe hochinteressanter Arbeiten des oben genannten Gelehrten über die electrolytische Darstellung von Farbstoffen nach und nach publicirt worden, und es ist eine im Separatabdruck erschienene Zusammenfassung derselben, welche heute vorliegt. Seit langen Jahren hat der Autor seine volle Kraft dem im Titel genannten Gegenstande zugewendet und dabei eine reiche Fülle von Erfahrungen gesammelt und Thatsachen in Menge festgestellt, welche theils einer unmittelbaren technischen Verwendung fähig sind, theils werthvolle Fixpunkte bilden, von denen aus weitere Ausgestaltungen der Methoden in Angriff genommen werden können. Man erhält durch die Aneinanderreihung der einzelnen Untersuchungen, Experimente und ihrer Resultate ein lebendiges Bild von dem Streben des Verfassers und von den vielfach verschlungenen Wegen, auf denen er seinem Ziel sich zu nähern bemüht war, zugleich mit der Ueberzeugung, dass er noch in vollem Schaffen begriffen und manche weitere Bereicherung unseres Wissens und Könnens auf dem betreffenden Gebiete von ihm zu erwarten ist.

Heidelberg. Dr. *Vulpius.*

Studien über die Eiweissstoffe des Kumys und des Kefir von Dr. J. Biel, Chemiker in St. Petersburg. Separatabdruck aus der Pharmaceutischen Zeitschrift für Russland. St. Petersburg, Verlag von C. Ricker, 1886.

Special-Catalog für Chemie und Pharmacie, chemische Technologie und chemisch-technische Nebengewerbe. Fünfte vermehrte Auflage. 1886. Verlag der polytechnischen Buchhandlung von A. Seydel in Berlin.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 18. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Ueber die Synthese des Thallins.

Von G. Vulpius.

Vortrag auf der Generalversammlung des Deutschen Apotheker-Vereins in Düsseldorf.

Als im Anfange dieses Jahrhunderts Seguin und Sertürner aus dem Opium das Morphium isolirten, als 15 Jahre später Pelletier und Caventou den wirksamen Bestandtheil der Chinarinde, das Chinin, als Resultat ihrer Arbeiten und Forschungen in Händen hatten, und die Wissenschaft jener Zeiten über diese errungenen Erfolge triumphirte, da war man noch weit entfernt von dem Gedanken, dass man eines Tages danach streben werde, sich unabhängig zu machen von den Rohmaterialien, welche uns diese werthvollen Pflanzenstoffe liefern, indem man letztere auf synthetischem Wege in den Werkstätten der chemischen Wissenschaft herzustellen suche.

Und dennoch ist man jetzt schon seit Decennien nicht nur allen Ernstes an dieser Arbeit, sondern man hat auch gegründete Ursache, an völlige Erreichung des angestrebten Zieles in einer nicht allzufernen Zukunft zu glauben.

Freilich hat man bis heute weder Morphium noch Chinin in unseren Laboratorien künstlich hergestellt, allein doch so manche ähnlich zusammengesetzte Verbindung aufgebaut, dass die Ankunft am Endziele nur mehr eine Frage der Zeit scheint. Und wie viele andere ermuthigende Erfolge hatte man schon auf dem Wege dahin auf diesem oder nahe liegenden Gebieten zu verzeichnen! In welchem Grade hat die gelungene Synthese von Alizarin und Indigo den Forschergeist wieder angespornt! Da konnte es nicht fehlen, dass die erfinderische Thätigkeit der Chemiker sich mit verdoppeltem Eifer dem nie aus dem Auge verlorenen Probleme der Synthese des Chinins zuwendete.

Ich sagte „die Thätigkeit der Chemiker“. In der That erscheint auf dem Gebiete der synthetischen organischen Chemie der Apotheker, der Pharmaceut, etwas in den Hintergrund gedrängt. Ist schon früher die Herstellung der Pflanzenalkaloïde aus ihrem natürlichen Rohmateriale aus dem pharmaceutischen Laboratorium in die chemischen Fabriken, welche freilich zumeist von hervorragenden Apothekern gegründet oder geleitet wurden, ausgewandert, so wird auch die synthetische Gewinnung dieser Körper ausschliesslich von allerdings gleichfalls oft aus dem pharmaceutischen Stande hervorgegangenen Berufschemikern verfolgt, welche aus dieser Gattung von Studien und Arbeiten ihre Lebensaufgabe gemacht haben.

Damit mag es denn auch zusammenhängen, dass man in pharmaceutischen Kreisen diesen Bestrebungen im Einzelnen auf ihren Wegen mitunter nicht mit dem Grade von Interesse folgt, welchen sie wohl im Hinblick auf ihren Zweck in Anspruch nehmen dürften, da doch die Schlussergebnisse oft genug in pharmaceutische Praxis und Erwerbsleben tief eingreifen. Vielleicht mag an jenem Umstande theilweise die meist reichliche Ausschmückung der betreffenden literarischen Mittheilungen mit auf den ersten Blick verwickelt scheinenden chemischen Gleichungen und Formeln die Schuld tragen.

Gestatten Sie mir heute den Versuch, den Beweis zu liefern, dass die Wege und Reactionen, deren sich die synthetische Chemie zur Erreichung ihrer Zwecke, zur Herstellung neuer Verbindungen bedient, nicht viel verwickelter sind, als manche andere, uns geläufigere chemische Processe auch.

Als Beispiel möchte ich einen in den letzten zwei Jahren vielgenannten Körper, das „Thallin“ benutzen, welches eben auch eine Frucht jener vielen, zur künstlichen Darstellung des Chinins unternommenen Versuche und gerade hier unserem Interesse dadurch noch besonders nahe gerückt ist, dass sich in der pharmaceutischen Ausstellung eine Collection von darauf bezüglichen Präparaten befindet.

Seit man weiss, dass Chinin bei der Destillation mit Kalihydrat basische Körper liefert, welche unter den Produkten der trockenen Destillation anderer stickstoffhaltiger Stoffe, so im ätherischen Thieröl und im Steinkohlentheer wiederkehren und als chinolinartige Basen bezeichnet werden, hat man diese letzteren zum Ausgangspunkte jener chemischen Arbeiten gemacht, welche auf die Synthese des Chinins abzielen, besonders nachdem Skraup die Ansicht aus-

gesprochen hatte, dass das Chinin wohl als ein indirectes Chinolinderivat aufzufassen sei.

Zum Verständniss der etwas verschlungenen Wege, welche vom Benzol einerseits, vom Phenol andererseits zum Thallin führen, bedürfen wir nur weniger fester Anhaltspunkte. Wir müssen uns erinnern, dass der Eckstein des zu Riesendimensionen emporgewachsenen Gebäudes der aromatischen Verbindungen, das Benzol, aus sechsmal der Gruppe CH zusammengesetzt ist, welche sechs Glieder wir uns ringförmig aneinander gelagert, als sogenannten Benzolring zu denken gewohnt sind. An diese einzelnen Glieder lagern sich nun andere Atome und Atomcomplexe entweder an oder sie substituiren bald ganze Glieder, bald nur den Wasserstoff derselben.

So entsteht bekanntlich das Phenol, die im Steinkohlentheer in reichlicher Menge vorhandene Carbolsäure, aus dem Benzol dadurch, dass in einem jener sechs CH-Glieder der Wasserstoff durch Hydroxyl, HO, ersetzt wird oder, wenn wir nur den in der Bruttoformel zum Ausdrucke gelangenden Effect berücksichtigen wollen, dadurch, dass sich ein Atom Sauerstoff anlagert.

Behandelt man nun dieses Phenol mit Salpetersäure, so kann man je nach den Mengen- und sonstigen Verhältnissen in einem, zwei oder drei CH-Gliedern den Wasserstoff durch ebenso oft die Gruppe NO^2 ersetzen, d. h. man erhält Mono-, Di- oder Tri-Nitrophenol. Durch passende Regelung der Einwirkungsbedingungen kann man zwar die ausschliessliche Bildung von Mononitrophenol erreichen, allein nicht verhüten, dass letzteres in zwei isomeren Modifikationen, als Ortho- und als Paramononitrophenol entsteht, von denen man annimmt, dass sie ihre innere Verschiedenheit nur dem Umstande verdanken, dass die Ersetzung des Wasserstoffs durch die Nitrogruppe jedesmal an einem anderen CH-Gliede des Benzolringes oder, wie man sich ausdrückt, das einemal in der Ortho-, das anderemal in der Parastellung zur Hydroxylgruppe erfolgt. Nun ist aber nur das Paranitrophenol zur Weiterführung der beabsichtigten synthetischen Arbeit brauchbar, weshalb man es von der isomeren Orthoverbindung durch Destillation mit Wasserdampf trennt.

War der erste dem Phenol zugemuthete Schritt eine Oxydation, als deren Ergebniss das Paranitrophenol resultirte, so ist der zweite und dritte eine successive Substitution des Wasserstoffs im Hydroxyl, also in jenem OH-Gliede des Benzolringes, welchem sich Sauerstoff angelagert hat, oder wie man auch kurzweg sagt, des alkoholischen

Wasserstoffs durch Metall und dann durch ein organisches, durch ein zusammengesetztes Radical.

Man führt zu diesem Zwecke das Paranitrophenol durch Lösen in verdünnter Natronlauge in das gut krystallisirbare Paranitrophenolnatrium über, welches Sie unter den hier circulirenden, sowie unter den in grösseren Mengen in der Ausstellung befindlichen Präparaten wiederfinden, und bringt dasselbe dann in Wechselwirkung mit Chlormethyl, wobei sich Chlornatrium bildet und das Methyl, CH^3, an die Stelle des Natriums tritt, wodurch wir also zu einem Paranitromethylphenol gelangt sind, welches man der Kürze halber lieber als Paranitroanisol bezeichnet, wie denn durchweg in unserem heutigen Falle Anisol mit Methylphenol übersetzt werden muss, wenn man sich die Constitution durch den Namen klar machen will.

Die Bezeichnung Anisol für Methylphenol ist übrigens insofern keine willkürliche, als damit die Beziehungen dieses Körpers zum Anisöle angedeutet werden sollen. Das Oleum Anisi besteht nämlich zu einem Zehntel aus einem mit Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff und zu neun Zehnteln aus einem sauerstoffhaltigen Oele, dem sogenannten Anethol. Wird dieses mit Salpetersäure gekocht, nachdem man es durch Fractionirung und Umkrystallisiren aus warmem Weingeist von seinem Begleiter getrennt hat, so entsteht neben Essigsäure Anisaldehyd und der flüssige Aniscamphor. Der letztere liefert mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt die Anissäure, aus deren Barytsalz man durch trockene Destillation das Methylphenol, also unser Anisol als eine farblose, angenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit gewinnt, welche freilich auch noch durch eine Reihe anderer Reactionen erhalten werden kann. Soviel vom Anisol, dessen von uns auf dem früher beschriebenen und so ganz verschiedenen Wege dargestellte Paranitroverbindung Sie in der hier circulirenden Sammlung bemerkt haben werden.

Von diesem Paranitroanisol gelangen wir zu der nächsten Stufe durch eine Reduction, eine Desoxydation, indem wir dasselbe mit Zinn und Salzsäure behandeln und dadurch eine Ersetzung der Nitrogruppe NO^2 durch die Amidogruppe NH^2 herbeiführen, den Sauerstoff also durch Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs in der Gestalt von Wasser eliminiren und weiterhin ersetzen, wobei allerdings von der Quantivalenz abgesehen ist.

Das Produkt wird jetzt nicht mehr eine Nitro-, sondern eine Amidoverbindung sein, und als Paraamidomethylphenol oder abgekürzt als Paraamidoanisol bezeichnet werden müssen. Ja man geht in der Kürzung des Namens noch etwas weiter und fasst, wie vorher den Begriff Methylphenol als Anisol, so jetzt denjenigen von Amidomethylphenol oder Amidoanisol in dem Worte Anisidin zusammen und wird also das bisher erreichte Derivat kurzweg Paraanisidin nennen. Auch diese Verbindung begegnet Ihnen in dem circulirenden Etui. Wir überlassen dieselbe vorläufig sich selbst und befassen uns nun mit dem zweiten Theile unserer Aufgabe, welche uns zunächst wieder zurückführt zum Benzol.

Wir behandeln wie früher das Benzolhydroxylderivat, das Phenol, so jetzt das Benzol selbst mit rauchender Salpetersäure und erhalten dadurch, indem eines der CH-Glieder unseres Benzolringes seinen Wasserstoff gegen NO^2 tauscht, das Nitrobenzol, welches Ihnen als die nach Bittermandelöl duftende Essence de Mirban der Parfumerie längst bekannt ist. Sie wissen ferner, dass auch diese Nitroverbindung bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure, d. h. mit nascirendem Wasserstoff ihre Nitrogruppe NO^2 gegen die Amidogruppe NH^2 umtauscht, oder, wenn Sie lieber wollen, ihren Sauerstoff abgiebt und 2 Atome Wasserstoff dagegen aufnimmt, mit einem Wort in Phenylamin oder kurzweg in den bekannten Amidokörper Anilin übergeht.

Nun hat Skraup die interessante und in ihren praktischen Consequenzen hochwichtige Entdeckung einer allgemein geltenden Reaction gemacht, welche darin besteht, dass beim Erhitzen eines aromatischen, d. h. zu den Benzolderivaten zählenden Amidokörpers mit Glycerin, Schwefelsäure und einer aromatischen, d. h. vom Benzol derivirenden Nitroverbindung Chinolin oder ein Chinolinderivat gebildet wird.

Im Vorübergehen sei schon hier bemerkt, dass das Chinolin gleich dem Naphtalin als aus zwei Benzolringen gebildet betrachtet wird, welche sich durch zwei gemeinschaftliche Kohlenstoffatome binden, von denen aber beim Chinolin der eine, gewöhnlich kurz als Pyridinkern bezeichnete und zur Anlagerung von Wasserstoff befähigte Ring statt des sechsten CH-Gliedes ein Stickstoffatom enthält, oder, wie man sich in der Regel ausdrückt, beim Chinolin ist eine der beiden Benzolketten durch ein Stickstoffatom geschlossen.

Zufolge der sogenannten Skraup'schen Reaction werden also Anilin und Nitrobenzol, gleichzeitig mit Glycerin und Schwefelsäure behandelt, einfaches Chinolin bilden, welches beiläufig bemerkt vor nicht langer Zeit als Antipyreticum viel von sich reden machte, und, wenn ich nicht irre, auf den pharmaceutischen Ausstellungen in Heidelberg und Wiesbaden in Substanz, sowie in seinen Salzen reichlich vertreten war.

Benutzt man anstatt des Anilins einen anderen aromatischen Amidokörper, z. B. in unserem Falle das Paraanisidin, d. h. Paraamidomethylphenol, dessen Aufbau wir vor wenigen Minuten besprochen haben, um es mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure in Wechselwirkung zu setzen, so resultirt nicht mehr das einfache Chinolin, sondern ein substituirtes und zwar entsprechend dem verwendeten Amidokörper das Paramethyloxychinolin, welches sich vom Chinolin nur dadurch unterscheidet, dass es in seinem eigentlichen Benzolring, also nicht in der vorerwähnten Pyridinkette, in der Parastellung ein Atom Methyl und ein Atom Sauerstoff enthält. Es ist also in dem betreffenden CH-Gliede der Wasserstoff zunächst durch Hydroxyl, HO, und in diesem wieder der Wasserstoff durch die Methylgruppe ersetzt worden.

Auch hier hat man wieder zu einer Vereinfachung der Benennung gegriffen, indem man sich erinnerte, dass man in dem Benzolkerne des Chinolins nunmehr ein methylirtes Phenol vor sich habe und analog den früher angenommenen Kürzungen jenes füglich als Parachinanisol bezeichnen dürfe. Dasselbe bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine ölige Flüssigkeit von schwachem Chinolingeruch. Die wässerigen Lösungen seiner Salze zeigen eine blaue Fluorescenz, wie die Lösungen der Chininsalze und werden auch gleich diesen durch Chlorwasser und Ammoniak grün gefärbt.

Dieses Paramethyloxychinolin oder Parachinanisol finden Sie nun sowohl für sich in der vorliegenden kleinen Präparatensammlung und in der Thallingruppe unserer Ausstellung, sowie auch in beiden eine Reihe von Verbindungen dieses Körpers. Sie begegnen seinem Chromat und Sulfat, Sie sehen sein Chlor-, Jod-, Nitro- und Sulfoderivat, die Parachinanisolsulfosäure, und endlich präsentirt sich Ihnen auch noch ein Amidoparachinanisol.

Doch ist keines von allen diesen Parachinanisolderivaten nothwendig zur endlichen Gewinnung des Thallins. Es genügt hierzu vielmehr die Behandlung des Parachinanisolchlorhydrates mit

Zinn und Salzsäure, also mit Wasserstoff. Nach etwa zehnstündigem Erwärmen im Wasserbade ist die Reaction vor sich gegangen und es scheidet sich beim Erkalten das Zinndoppelsalz des Thallins in weissen tafelförmigen Krystallen ab, woraus man durch Behandeln mit Zink das in Nadeln krystallisirende Zinkdoppelsalz und durch dessen Zersetzung mit überschüssigem Aetzkali die freie Basis, das reine Thallin in der Form eines beim Erkalten zu gelblichen Krystallen erstarrenden Oeles erhält.

Bei jener Behandlung des Parachinanisolchlorhydrates mit nascirendem Wasserstoff lagern sich dem Pyridinkern, also dem durch ein Stickstoffatom geschlossenen Benzolringe des Chinolinkörpers noch 4 Atome Wasserstoff an, wir erhalten somit ein Tetrahydrür des Paramethyloxychinolins oder Parachinanisols und dieses ist eben das Thallin, welches wir folglich als Tetrahydroparamethyloxychinolin oder etwas kürzer ausgedrückt als Tetrahydroparachinanisol zu betrachten haben.

Angesichts dieser nicht ganz unbedenklichen Zungenfertigkeitsprobe kann man wohl zufrieden sein, dass der Entdecker dieser neuen Base, Professor Skraup in Wien, dieselbe auf Grund der prächtig grünen Farbe, welche selbst sehr verdünnte wässerige Lösungen derselben und ihrer Salze mit Eisenchlorid, Kaliumbichromat oder Chlorwasser annehmen, kurz Thallin getauft hat. Unsere kleinen Glascylinder hier enthalten sowohl die reine Basis, das Thallin, als auch Chlorthallin, das Sulfat, Tartrat und Tannat, ferner ein Doppelsalz von Chlorthallin und Chlorzinn, sodann die Thallinsulfosäure und endlich auch einen Thallinharnstoff.

Therapeutische Verwendung in ausgedehnterem Umfange haben bis jetzt nur das schwefelsaure, weinsaure und gerbsaure Thallin gefunden, von denen das Tannat 33, das Tartrat 52 und das Sulfat 77 Procent Thallin enthält.

Das Thallin besitzt die Bruttoformel $C^{10}H^{13}NO$ und es ist dieses genau die Hälfte der Chininformel plus 1 Atom Wasserstoff, so dass auch hier die Beziehungen zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung wieder klar hervortreten.

Es kann um so weniger meine Absicht sein, Ihre Zeit durch Aufzählung der Eigenschaften der Thallinsalze noch länger in Anspruch zu nehmen, als ich schon früher Mittheilungen hierüber im Archiv der Pharmacie gemacht habe und der Zweck meines Vortrags,

an einem concreten Beispiele die interessante Thätigkeit der aufbauenden, der synthetischen organischen Chemie von heute im Einzelnen zu schildern, erreicht scheint.

Dagegen kann ich nicht von dem behandelten Gegenstande Abschied nehmen, ohne mit wenigen Worten eine andere Seite desselben zu berühren. Es sind, nachdem die Pharmakopöe-Commission unseres Vereines wie von einer Reihe anderer neu in Gebrauch gekommener Arzneimittel, so auch auf meine Anregung hin von den eben genannten drei Thallinsalzen kurze, zur Constatirung von Identität und Reinheit geeignete Beschreibungen in der wissenschaftlichen Vereinszeitschrift veröffentlicht hatte, von verschiedenen Seiten Aeusserungen an mich gelangt, ob denn nicht die Berücksichtigung dieser Mittel seitens der Pharmakopöe-Commission etwas verfrüht oder vielmehr schon verspätet sei.

Nun ist es allerdings richtig, dass anfänglich, als man noch mit seltenen und relativ grossen Dosen operirte, das von Jaksch in die Therapie eingeführte Thallin keinen Boden gewinnen wollte, weil eben nach jenen Dosen mitunter unerwünschte Nebenerscheinungen beobachtet wurden und die erzielte Temperaturherabsetzung von verhältnissmässig geringer Dauer war.

Es hängt dies mit der Thatsache zusammen, dass das Thallin, wie seither unternommene Versuche gezeigt haben, vom Organismus rascher absorbirt, aber auch rascher wieder eliminirt wird, als andere Antipyretica. Inzwischen ist aber, veranlasst durch Arbeiten von Professor Ehrlich und Laquer, an Stelle der früheren Behandlungsweise mit grossen und seltenen Dosen nunmehr eine solche mit continuirlicher Thallinzuführung in kleinen Mengen getreten und es sollen bei der Therapie des Abdominaltyphus damit auffallende und so günstige Resultate erzielt worden sein, dass verschiedene Aerzte dem Thallin neben seiner antipyretischen noch eine für jene Krankheit specifische Wirkung zuzuschreiben mehr und mehr geneigt sind.

Das Wesen der neuen Methode besteht darin, dass für jeden einzelnen Fall die wirksame Minimaldosis von Thallin in der Weise ermittelt wird, dass man mit Dosen von etwa 5 Centigramm beginnend allmählich mit der stündlichen Gabe steigt, bis ein mehrere Stunden anhaltender Temperaturabfall von $1 - 1\,{}^1/_2{}^0$ erzielt ist. Diese Dosis wird dann 1—2stündlich während des Krankheitsverlaufes fortgegeben und damit die erwünschte Antipyrese ohne alle Neben-

erscheinungen erreicht. Die Darreichung erfolgt bald in Pillenform, bald in einprocentiger und zur Geschmacksverbesserung mit etwas Zucker und Cognac versetzter wässeriger Lösung des Tartrats oder Sulfats. Bei einer Typhusepidemie in der Garnison Landau sollen die Resultate dieser continuirlichen Thallinisation nach einer Veröffentlichung von Mayrhofer vorzügliche gewesen sein.

Dem sei nun aber wie ihm wolle, Thatsache ist es, dass nach einer Ruhepause die Versuche mit der Thallintherapie seit etwa einem halben Jahre vielfach auf der bezeichneten neuen Basis wieder begonnen haben und dass auch die jüngste preussische Arzneitaxe einen Preis für das Thallinsulfat aufgenommen hat. Unter solchen Umständen aber schien es gewiss angezeigt, dass auch Ihre Pharmakopöe-Commission, meine Herren, von dem Thallin Notiz nahm. Ob dasselbe in einer späteren Pharmakopöe Aufnahme finden wird, hängt von den weiteren von den Aerzten zu verzeichnenden Heilerfolgen ab. Gestatten Sie mir, die Gelegenheit benutzend, auch an dieser Stelle zu erklären, dass die Veröffentlichungen unserer Pharmakopöe-Commission über neue Mittel lediglich den Zweck verfolgen, über deren Eigenschaften und Reinheitsgrad zu orientiren, dass ihnen aber die Absicht einer Empfehlung zur Aufnahme in eine spätere Pharmakopöe fern liegt. Mögen doch vor dem Erscheinen einer solchen manche der von der Commission beschriebenen Mittel wieder von der Bildfläche verschwunden sein. Andererseits hat aber eine Anzahl von Mitteln, welche die Commission sofort nach ihrem Auftauchen bearbeitete, von Jahr zu Jahr festeren Boden gewonnen und es ist nach dem heutigen Stand der Dinge wenigstens nicht ausgeschlossen, dass auch die Thallinsalze eines Tages noch hierzu gehören können.

Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Thierarzneischule zu Hannover.

Die allgemeinere Anwendbarkeit der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode.

Von Dr. Carl Arnold.

I.

Die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmungsmethode, über welche ich im Archiv 1885, S. 177 etc. eine Kritik veröffentlicht habe, hat sich bei allen Stickstoffverbindungen, welche nach Will-Varren-

trapp bestimmt werden können, bewährt. Schon bald nach dem Bekanntwerden der Methode wurden Versuche angestellt, die Methode auch auf solche Stickstoffverbindungen anzuwenden, welche bisher nur nach der Dumas'schen Methode bestimmt werden konnten, jedoch waren die Resultate nicht sehr günstig. Erst eine im Chemischen Centralblatte von A. von Asbóth veröffentlichte Arbeit (1886, Nr. 9) zeigte, dass auch die Kjeldahl'sche Methode allgemeiner anwendbar ist.

Da ich mich schon seit Jahren mit der Verbesserung der Kjeldahl'schen Methode beschäftige, so begann ich sofort mit der Prüfung der Asbóth'schen Modifikation. Durch freundliches Entgegenkommen des Herrn von Asbóth, welchem ich hiermit meinen besten Dank sage, war ich in den Stand gesetzt, zum Theil mit denselben Materialien wie er zu arbeiten. Die Asbóth'sche Modifikation der Kjeldahl'schen Methode beruht darauf, dass

1) bei organischen Substanzen, welche Stickstoff als Oxyd oder in der Cyangruppe enthalten, auf einen Theil der Substanz vor dem Kochen mit der Schwefelsäure 2 Theile Zucker zugesetzt werden;

2) bei Nitraten der Zucker durch Substanzen ersetzt wird, welche leicht Nitroverbindungen geben und also die durch die Schwefelsäure frei werdende Salpetersäure binden. Asbóth empfiehlt hierzu die Benzoësäure.

Die Prüfung der ersten Modifikation ergab folgende Resultate:

a. Pikrinsäure, berechnet 18,35 Procent Stickstoff.

0,4851 ergaben 18,25 Procent Stickstoff,
0,5052 - 18,29 - -

b. Phenylamidobenzolsulfosaures Natrium (Orange IV).

Gefunden nach Dumas 11,04 Procent Stickstoff.
0,5102 ergaben 10,80 Procent Stickstoff,
0,4803 - 10,85 - -

c. Benzolazonaphtodisulfosaures Natrium (Orange G).

Gefunden nach Dumas 4,80 Procent Stickstoff.
0,5011 ergaben 4,40 Procent Stickstoff,
0,4981 - 4,15 - -
0,4852 - 4,20 - -

d. β-Naphtolazobenzolsulfosaures Natrium (Orange 2).

Gefunden nach Dumas 7,3 Procent Stickstoff.
0,5017 ergaben 6,90 Procent Stickstoff.

e. Nitroprussidnatrium, berechnet 28,13 Procent Stickstoff.
0,5015 ergaben 27,70 Procent Stickstoff.

f. Nitroprussidnatrium, wasserfrei, ber. 33,46 Proc. Stickstoff.
0,5013 ergaben 29,81 Procent Stickstoff,
0,4967 - 30,15 - -

g. Strychninnitrat, berechnet 10,60 Procent Stickstoff,
0,5035 ergaben 9,95 Procent Stickstoff,
0,5010 - 9,50 - -

h. Diazosalicylsäure giebt keine Spur Stickstoff als Ammoniak.

i. Croceïnscharlach (Azoverbindung).
Gefunden nach Dumas 5,57 Procent Stickstoff.
0,5102 ergaben 3,00 Procent Stickstoff,
0,4910 - 3,95 - -

k. Cyanursäure, berechnet 32,55 Procent Stickstoff.
0,5041 ergaben 32,50 - -

l. Ferricyankalium, berechnet 25,53 Procent Stickstoff.
0,5010 ergaben 25,49 Procent Stickstoff.

m. Nitromethyltoluidin, berechnet 16,87 Procent Stickstoff.
0,5011 ergaben 16,75 Procent Stickstoff.

n. Kaliumnitrat, berechnet 13,86 Procent Stickstoff.
0,5011 ergaben 5,50 - -

Die Prüfung der zweiten Modifikation (Benzoësäurezusatz) ergab folgende Resultate:

a. Kaliumnitrat, berechnet 13,86 Procent Stickstoff.
0,5100 ergaben 13,40 - -
0,4951 - 13,45 - -

b. Strychninnitrat, berechnet 10,60 Procent Stickstoff.
0,5145 ergaben 10,15 Procent Stickstoff.

c. Ammoniumnitrat, berechnet 35,0 Procent Stickstoff.
0,5001 ergaben 34,70 Procent Stickstoff.

Die Mischung wurde bei Gegenwart von Benzoësäure selbst nach 6 stündigem Kochen bei Oxydation mit viel Kaliumpermanganat (bis zu 0,5 g) nicht hell, es zeigte sich aber, dass schon nach 1 stündigem Kochen mit Schwefelsäure dieselbe Ammoniakmenge erhalten wurde, wie nach 6 stündigem Erhitzen und bei vorgenommener Oxydation. Bei allen Versuchen wurde wie bei Asbóth je 0,5 g Cuprisulfat zugesetzt.

Die Resultate stimmen nun nicht vollkommen mit denen Asbóth's überein. Nitroverbindungen werden sehr leicht und vollständig in Ammoniak übergeführt; Azoverbindungen gaben nur theilweise gute

Resultate. Asbóth arbeitete nur mit Azobenzol, welches gute Resultate gab, während ich bei einigen Azo- und Amidoazofarbstoffen viel zu niedrige, bei anderen befriedigende Resultate erhielt. Cyanverbindungen werden leicht vollständig in Ammoniak übergeführt. Diazoverbindungen geben gar kein Ammoniak, der Stickstoff entweicht als solcher.

Nitroprussidnatrium giebt den Stickstoff zum Theil als Stickoxydgas ab, ebenso alle anorganischen Nitrite. (Siehe unten).

II.

Nach Asbóth ist bei Gegenwart von Nitraten Benzoësäurezusatz nöthig, ausserdem nur Zuckerzusatz. Es war nun von Interesse, nachzuweisen, ob ein Zusatz von Benzoësäure bei allen organischen Stickstoffverbindungen statthaft sei und ob die gleichzeitige Anwesenheit von Zucker und Benzoësäure nicht vielleicht bessere Resultate liefere. Zu diesem Zwecke wurden folgende Versuche gemacht:

1) Annähernd 0,5 g der zu prüfenden Substanz wurden mit 1,0 g Zucker, 0,8 g Benzoësäure, 20 ccm Schwefelsäure und 0,5 g Cuprisulfat eine Stunde lang erhitzt und dann das gebildete Ammoniak abdestillirt.

Die erhaltenen Resultate waren mit Ausnahme der anorganischen Nitrate die gleichen, wie bei den früheren Versuchen; bei den anorganischen Nitraten waren jetzt die Resultate völlig befriedigende.

0,5115	Kaliumnitrat	ergaben	13,80 %	Stickstoff	(ber.	13,86 %),
0,4516	-	-	13,75 -	-		
0,5124	Ammoniumnitrat	-	35,00 -	-	-	35,00 -
0,4965	-	-	34,90 -	-		
0,5001	Strychninnitrat	-	9,55 -	-	-	10,60 -
0,5114	-	-	9,60 -	-		

Die Resultate beweisen, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zucker und Benzoësäure eine vollständige Ueberführung der Nitrate in Ammoniak gelingt, sowie dass die Anwesenheit beider Stoffe bei den anderen Stickstoffverbindungen die Resultate nicht verändert. Die schlechten Resultate bei Strychninnitrat sind nicht auf die unvollkommene Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak, sondern auf die unvollkommene Oxydation des ringförmig gebundenen Stickstoffs zurückzuführen, wie spätere Versuche zeigen werden.

III.

Im Laufe der Untersuchung fand ich, dass die Anwesenheit zweier Metalle die Oxydation und also das Hellwerden der Mischung

bedeutend beschleunige, namentlich wenn noch Phosphorpentoxyd zugegen war. Als die geeignetsten Metalle erwiesen sich Quecksilber und Kupfer. 1 g Benzoësäure und 20 ccm Schwefelsäure mit 0,5 Cuprisulfat oder 1,0 Quecksilber versetzt, waren selbst nach 6stündigem Kochen noch braun. Wurden beide Metalle zugleich zugesetzt, so war die Mischung nach 2 bis $2^1/_2$ stündigem Kochen blaugrün, enthielt die Schwefelsäure ausserdem noch 3 Proc. P^2O^5, so trat die blaue Färbung bereits nach 1 bis $1^1/_2$ Stunden, mit 10 Proc. P^2O^5 bereits nach 40 bis 50 Minuten ein. Wurde P^2O^5-haltige Schwefelsäure bei Gegenwart von nur einem Metall verwendet, so ging die Oxydation kaum energischer vor sich, wie bei Abwesenheit von P^2O^5.

Als nun die vorstehend unter II. beschriebenen Versuche mit 1 g Quecksilber, 0,5 g wasserfreiem Cuprisulfat, 2 g P^2O^5 und 20 ccm Schwefelsäure wiederholt wurden, fielen alle Resultate um 0,5 bis 2 Procent zu niedrig aus und erst als der Zusatz der Benzoësäure auf 2 g erhöht wurde, waren die Resultate die gleich guten wie bei II. Ausserdem waren jetzt aber auch bei Strychninnitrat die Resultate vollkommen befriedigend und trotz der erhöhten Menge Benzoësäure trat nach 60—80 Minuten Blaufärbung der Mischung auf. Nach dem Erkalten wurde die Mischung vollständig farblos. Eine weitere Oxydation durch Kaliumpermanganat erwies sich als unnöthig, in den meisten Fällen trat auf Zusatz von nur einer Spur des Salzes zu der ganz heissen Flüssigkeit bereits bleibende Violettfärbung ein.

0,4647	Strychninnitrat	ergaben	10,60 %	Stickstoff	(ber. 10,68 %),
0,4993	-	-	10,55 -	-	
0,5015	Kaliumnitrat	-	13,70 -	-	- 13,68 -
0,5118	-	-	13,75 -	-	
0,4970	Ammoniumnitrat	-	35,00 -	-	- 35,00 -
0,5213	-	-	34,95 -	-	
0,4968	Cinchoninsulfat	-	7,70 -	-	- 7,75 -
0,3034	Morphin	-	4,60 -	-	- 4,62 -
0,4671	Pikrinsäure	-	18,30 -	-	- 18,35 -
0,4889	Nitrobenzylidenketon	-	7,30 -	-	- 7,33 -
0,3310	Nitrozimmtsäureäthylester	-	6,25 -	-	- 6,33 -
0,5040	Cyanursäure	-	32,50 -	-	- 32,55 -

0,51166	Rhodan-Ammonium	ergaben	36,69 %	Stickstoff	(ber. 36,84 %),
0,5273	Ferricyankalium	-	25,50 -	-	- 25,53 -
0,5014	Baryumnitrat	-	10,65 -	-	- 10,73 -
0,5071	Bleinitrat	-	8,36 -	-	- 8,45 -
0,4070	Merkuronitrat	-	4,90 -	-	- 5,0 -
0,8290	Silbernitrat	-	8,20 -	-	- 8,23 -

Es war bei der stark oxydirenden Wirkung meiner Mischung anzunehmen, dass, da die Alkaloïde gute Resultate gaben, auch die Chinolin- und Pyridinbasen gute Resultate geben würden; nachstehende Versuche zeigen aber, dass ebenso wie nach der Asboth-schen Methode nur unbefriedigende Zahlen erhalten wurden. Auch wiederholtes Oxydiren mit Kaliumpermanganat und Chromsäure, sowie 10 bis 15 stündiges Kochen erhöhte die Ammoniakbildung nicht merklich, während nach 5 stündigem Kochen die Ausbeute viel grösser war wie bei 2 stündigem. Geruch nach freiem Pyridin oder Chinolin war im Destillate niemals wahrzunehmen.

Chinolintartrat, berechnet 6,86 Procent Stickstoff.

0,2986,	1 Stunde	gekocht,	ergaben	2,20 Proc.	Stickstoff,
0,5097,	3 Stunden	-	-	3,10 -	-
0,5117,	6 -	-	-	4,30 -	-
0,5215,	15 -	-	-	4,60 -	-

Wurde nach dem Kochen oxydirt, so waren die Resultate auch nicht besser.

Pyridinnitrat, berechnet 19,29 Procent Stickstoff.

0,4990,	1 Stunde	gekocht,	ergaben	12,15 Proc.	Stickstoff,
0,5061,	3 Stunden	-	-	14,00 -	-
0,5041,	6 -	-	-	17,60 -	-
0,4901,	15 -	-	-	17,90 -	-

Auch bei den Azoverbindungen, welche bei den früheren Versuchen zu wenig Ammoniak gaben, wurden nach dieser Methode keine besseren Resultate erzielt. Anorganische Nitrite ergaben gleichfalls 2—3 Procent zu wenig Stickstoff. Dass Asbóth bei Nitroprussidnatrium gute Resultate erhielt, muss auf einem Zufall beruhen, denn sowohl dieser Körper, wie die anorganischen Nitrite, geben Oxyde des Stickstoffs ab, wie man leicht nachweisen kann, wenn man das Kölbchen, in welchem die Mischung erhitzt wird, mit einem Gummipfropfen schliesst, in dessen Bohrloch eine mit Ferrosulfatlösung gefüllte Will-Varrentrapp'sche Kugelröhre sich befindet. Alle

möglichen Versuche, auch hier gute Resultate zu erlangen, schlugen fehl. Stundenlanges vorsichtiges Anwärmen, Zusatz der Benzoësäure in Schwefelsäure gelöst, Vermehrung der Zucker- und Benzoësäuremengen, Ersatz der Benzoësäure durch Phenol, Resorcin, Benzolsulfosäure, Pyrogallol, Cellulose etc., alles war vergeblich.

IV.

Die vorstehenden Versuche wurden mit etwa 0,5 g der Substanz, 30 ccm Schwefelsäure, 1 g Zucker, 2 g Benzoësäure, 1 g Quecksilber, 0,5 g Cuprisulfat, ohne Zusatz von Phosphorpentoxyd wiederholt, da bei dessen Gegenwart häufig sehr störendes Stossen und die Versuche verderbendes Spritzen eintrat, sowie die Kölbchen schon nach wenigen Versuchen sprangen. Die Resultate waren dieselben wie bei Anwesenheit von Phosphorpentoxyd, nur war ein 3—4 stündiges Kochen bis zum Auftreten der blaugrünen Färbung nöthig.

V.

Ein Theil der vorstehenden Versuche wurde wie in Abtheil. IV wiederholt, jedoch nur mit 1 g Benzoësäure. Die Resultate waren dieselben wie in Abtheil. III und kann wohl sicher angenommen werden, dass bei Abwesenheit von Phosphorpentoxyd schon die Anwendung von 1 g Benzoësäure genügt.

Die erhaltenen Resultate zeigen, dass bei Gegenwart von Benzoësäure, Zucker, Quecksilber und Cuprisulfat die Kjeldahl'sche Methode auch für Nitrate, Nitro- und Cyanverbindungen anwendbar ist, sowie dass bei diesen Verbindungen, ferner bei Alkaloïden und allen bisher nach Kjeldahl bestimmbaren Verbindungen eine Oxydation mit Kaliumpermanganat nicht nöthig ist, wenn so lange gekocht wird, bis die Flüssigkeit in der Wärme blaugrün, beim Erkalten farblos geworden ist, was bei Anwesenheit von Quecksilber und Kupfer verhältnissmässig rasch stattfindet. Man kann sich immerhin von der genügenden Oxydation derart überzeugen, dass man der heissen Mischung einige Körnchen Kaliumpermanganat zusetzt; dieselben müssen genügen, die Flüssigkeit dauernd violett oder grün zu färben.

Was die Ausführung der Methode anbelangt, so habe ich seit Veröffentlichung meiner ersten Abhandlung folgende Abänderungen getroffen:

1) Das Kölbchen, in welchem die Substanz mit Schwefelsäure gekocht wird, verschliesse ich mit einem in der Mitte bauchig aufgeblasenen Reagircylinder, um einen Verlust durch Spritzen zu vermeiden. Dieser Verschluss verdient dem durch eine Glasbirne vorgezogen zu werden, da er nicht bei einem heftigen Stosse herausgeworfen werden kann und an ihm nicht die condensirte, verdünnte Schwefelsäure so leicht abtropft und Spritzen verursacht, wie bei der spitz zulaufenden Birne (Figur 1).

2) Die Beobachtung, dass beim Abdestilliren des Ammoniaks leicht etwas Natriumhydroxyd in die Vorlage gelangt, hat zur Construction einer ganzen Reihe von Apparaten Veranlassung gegeben. Nachstehend abgebildetes Rohr aus Kaliglas, welches nach meiner Angabe bei Dr. Robert Müncke in Berlin angefertigt wurde (Fig. 2 *a*), erfüllt seinen Zweck ganz vortrefflich. Man kann reine Natronlauge stundenlang mit Zink erhitzen, ohne dass sich der Titre der vorgelegten Säure ändert, selbst wenn der Kolbeninhalt wiederholt schäumt, stösst oder spritzt. Da gegenwärtig fast alles Natronhydrat, welches nicht durch Alkohol gereinigt ist, Nitrite enthält, welche beim Erhitzen mit Zink Ammoniak liefern, so ist hierauf bei der Prüfung der Materialien Rücksicht zu nehmen. Bei Anwendung von Quecksilber muss der Kalilauge Kaliumsulfid zugesetzt werden, um entstandene Merkurammoniumverbindungen zu zersetzen. Ich nehme auf 1 g Quecksilber 10 ccm einer 20 procent. Lösung von Kalium sulfuratum. Auch diese Verbindung muss auf Nitrite und Nitrate geprüft werden.

3) Zum Auffangen des gebildeten Ammoniaks benutze ich eine Peligot'sche Röhre (Fig. 2 *b*), da man dann den guten Schluss des Destillations-Apparates durch Ansaugen der mit der Normalsäure gefüllten Röhre gut prüfen und die Titrirung gleich in der Röhre vornehmen kann.

4) Zum Titriren des gebildeten Ammoniaks gebrauche ich $^1/_3$ Normalsalzsäure oder Schwefelsäure und $^1/_3$ Normalammoniak, sowie Fluorescein als Indicator. Titrirt man mit diesen Substanzen bei untergelegter schwarzer Glasplatte, so ist ein äusserst scharfes Einstellen des Titres möglich; es darf jedoch keine organische Normalsäure Anwendung finden und auch das Normalammoniak nicht durch Normalalkali ersetzt werden. Selbst bei Anwendung von $^1/_5$ Normallösungen ist bei Zusatz eines einzigen überschüssigen Tropfens der

Ammoniakflüssigkeit die auftretende Fluorescenz eine deutlich erkennbare. Ausserdem besitzt Normalammoniaklösung, namentlich $^1/_3$ und $^1/_5$, die Eigenschaft, keine oder kaum nachweisbare Mengen Kohlendioxyd aus der Luft anzuziehen, so dass alle complicirten Apparate

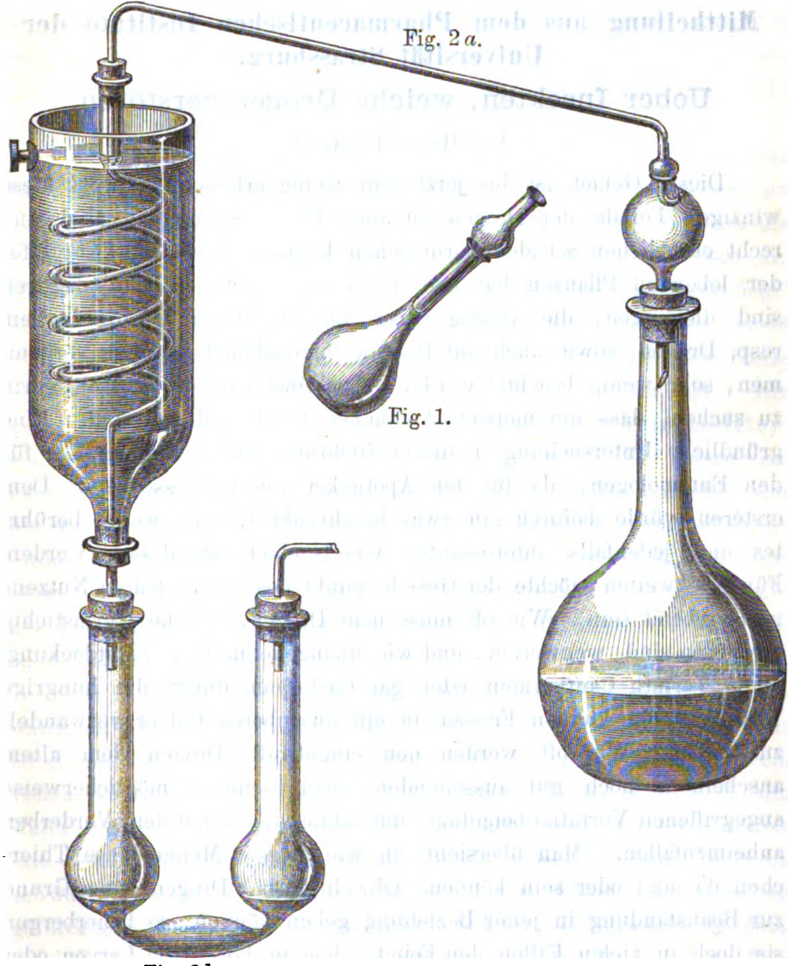


Fig. 2 *a*.

Fig. 1.

Fig. 2 *b*.

zur Aufbewahrung der Flüssigkeit unnöthig sind. Ich habe eine Flasche $^1/_3$ Normalammoniak ein volles Jahr im Gebrauche gehabt, ohne dass sich der Titre veränderte.

Herrn Pharmaceuten Brandhorst, welcher mir bei vorstehender Arbeit mit grösstem Eifer behülflich war, sage ich hiermit meinen besten Dank.

Mittheilung aus dem Pharmaceutischen Institute der Universität Strassburg.

Ueber Insekten, welche Drogen zerstören.

Von Hugo Lojander.

Dieses Gebiet ist bis jetzt sehr wenig erforscht, obwohl diese winzigen Feinde der Drogen zu allen Zeiten dagewesen sind und recht erheblichen Schaden verursachen können. Ueber die Angreifer der lebenden Pflanzen hat man recht vieles veröffentlicht, dagegen sind diejenigen, die vorzugsweise auf trockenen Pflanzentheilen, resp. Drogen, sowie auch auf Drogen thierischen Ursprungs vorkommen, sehr wenig beachtet worden. Der Grund davon ist wohl darin zu suchen, dass die meisten Apotheker nicht Zoologen sind. Eine gründliche Untersuchung in dieser Richtung würde aber sowohl für den Entomologen, als für den Apotheker von Interesse sein. Dem ersteren würde dadurch ein zwar beschränktes, aber wenig berührtes und jedenfalls interessantes Arbeitsgebiet erschlossen werden. Für den zweiten möchte der Gesichtspunkt des unmittelbaren Nutzens maassgebend sein. Wie oft muss man Drogen, welche wurmstichig geworden sind, wegwerfen, und wie unangenehm ist die Entdeckung, einen Vorrath Canthariden oder gar Castoreum durch die hungrige Thätigkeit der kleinen Fresser in ein unsauberes Pulver verwandelt zu finden. Wie oft werden neu eingekaufte Drogen dem alten, anscheinend noch gut aussehenden, aber dennoch möglicherweise angegriffenen Vorrathe beigefügt, um schliesslich auch dem Verderben anheimzufallen. Man übersieht, in wie grosser Menge diese Thierchen da sind oder sein können. Obwohl frische Drogen kaum Grund zur Beanstandung in jener Beziehung geben können, so beherbergen sie doch in vielen Fällen den Feind schon in Form von Larven oder Eiern, die durch ihre Kleinheit vorerst der oberflächlichen Besichtigung entgehen. Ihre Anwesenheit giebt sich freilich meistens durch vorgeschrittenere destructive Wirkung kund.

Es ist hier nicht des Verfassers Absicht, ein Verzeichniss der bis jetzt gefundenen Drogenfresser oder eine Beschreibung derselben

zu geben, er beabsichtigt vielmehr, nachdem er über ein grösseres Material zu verfügen haben wird, — wozu er um die gütige Mitwirkung der Herren Apothekenbesitzer bittet, — eine mit Abbildung versehene Arbeit über diesen Gegenstand zu veröffentlichen. Für heute möge nur die Aufmerksamkeit auf die Frage gelenkt und durch Vorführung einiger Ergebnisse ein Bild der Aufgabe entworfen werden, zwar um so mehr, als in den meisten Lehrbüchern der Drogenkunde dieses speciellen Themas sehr wenig oder gar nicht gedacht zu werden pflegt.

Wesentlich erschwert ist die Forschung auf diesem Gebiete dadurch, dass in den allermeisten Fällen die gedachten Thierchen im Larvenstadium in den Drogen angetroffen werden, so dass die Bestimmung der Gattungen und Species oft nicht erreichbar ist. Hier mag noch die Unrichtigkeit des Ausdruckes „wurmstichig" hervorgehoben werden, denn diese Larven sind durchaus keine Würmer, sondern stellen in dieser Gestaltung eine bestimmte Phase der complicirten Entwickelungsgeschichte von Insekten dar. Ein gutes Beispiel hierzu ist die Larve des Käfers Tenebris molitor, welche unter dem Namen „Mehlwurm" bekannt ist. Die thierischen Drogenzerstörer brauchen nicht ausschliesslich diese Larven, oder die vollständig entwickelten Insekten, im engeren wissenschaftlichen Sinne dieser Bezeichnung zu sein. Sie können auch Milben sein, wozu die Familie der Käsemilben Tyroglyphidae, verwandt mit der Familie der allbekannten Sarcoptiden, Krätzmilben, ein Beispiel abgiebt.

Die verschiedenen Arten der Insekten sind durchaus nicht einseitig in ihrem Geschmacke, d. h. eine Art gefährdet nicht eine Droge allein, im Gegentheil, diese eine Art kann sich in recht vielen verschiedenen Objekten des Lebens freuen, wie z. B. der Käfer Anobium paniceum, welcher sich unter den Canthariden, mit denen er oft zufällig eingesammelt wird, in dem Lärchenschwamme u. m. a. aufhalten kann. Jener Käfer ist lange als gefürchteter Feind von Sammlungen, sowohl zoologischer als botanischer, an den Pranger gestellt worden, und die Besitzer von Herbarien z. B. werden wohl alle von seiner Thätigkeit die allerunerfreulichsten Wahrnehmungen gemacht haben. Aehnlich verhält sich der Speckkäfer, Dermestes lardarius, welcher ebensowenig die Canthariden verschmäht. Uebrigens werden die Canthariden noch allgemein von den Käfern Anthrenus varius, welcher, nebenbei

gesagt, auch Castoreum angreift, Ptinus-Arten, Cryptophagus cellarius, Attagenus pellio, sowie von den Milben Tyroglyphus longior, T. siculus, Glyciphagus cursor, G. spinipes und Cheyletus eruditus angegriffen. Manchmal finden sich zwei Arten zusammen vor. So wurde die erstgenannte Milbe in allen Proben, die zweite unter Canthariden aus Sicilien, die vierte und fünfte unter jenen aus Frankreich, die letzte aber auch in einer Sendung aus Triest gefunden. Eine andere Milbe, Tyroglyphus sacchari, lebt auf Rohzucker, wo seine Anwesenheit durch kleine weisse Flecken verrathen wird.

Angehörige der Familie der Schmetterlinge, Lepidoptera, unter ihnen besonders die Tineiden oder Motten, darunter die allgemein gehasste und bekannte Pelzmotte, leben und wirken in reger Zerstörungssucht während ihres Larvenstadiums in den vegetabilischen Drogen. Eine von den vielen im Leinsamenmehle und den Wurzeln des Ligusticum levisticum.

Der Käfer Ptinus brunneus bevorzugt Zimmt und die Früchte des Capsicum; Lariodermа serricornis ist Freund von Tabak, Silvanus frumentarius wird in den Blüthenboden der Anthemis-Arten gefunden. In den Kapseln von Papaver somniferum suchen oft Ceutorhynchus albovittatus und C. abbreviatus die Mohnsamen auf. Die Fliege Trypeta arnicivora wird bekanntlich in ihrem schwarzen Jugendstadium mit den Arnica-Blüthen eingesammelt und entwickelt sich dann in den Büchsen des Apothekers. In den süssen Mandeln trifft man den Käfer Bostrichus dactyliperda, und die Larve des Falters Ephestia interpunctata, sowie Thecla Pruni in den bittern Mandeln. Der Käfer Apion Meliloti bohrt sich im Larvenstadium in die Stengel von Melilotus officinalis ein.

Die Samen der Corylus avellana, Juglans regia und Castanea vesca werden von den Larven der Carpocapsa amplana bewohnt; der Rüsselkäfer Sitophilus oryzae ist mit Getreide aus Ostindien hierher gebracht worden, er haust in Reis und anderen gelagerten Getreidearten, auch in gemahlenen und gebrannten Eicheln. Sein nächster Verwandte Sitophilus granarius sucht ebenfalls Mehlfrüchte auf. Weizen und Gerste bergen die Larve eines Falters, Gelechia cerearella, und da die von derselben in den einzelnen Früchten gebohrten Löcher sehr klein sind, ist es schwer zu ahnen, dass der „Wurm“ da ist und das Korn von innen aus auffrisst.

Die Larve eines anderen, Myelois ceratoniae, lässt sich die Früchte der Ceratonia siliqua und Castanea vesca gut schmecken; die Kerne frischer Haselnüsse werden bewohnt von Larven und Puppen der Fliege Cecidomyia coryli.

Im Fruchtfleische der Oliven in Süd-Frankreich und Italien lebt, oft gesellschaftlich, die Larve einer Fliege, Dacus oleae. Zur Zeit der Reife werden meist die Oliven von denselben verlassen, das Oel aber wird oft genug davon verunreinigt, wenn die Larven mit ihrem Unrathe sammt den Oliven zerquetscht werden. Im Kerne derselben wohnen Larven des Falters Oecophaga oliviella, welche das Abfallen der Früchte sowie auch schlechte und geringe Ausbeute an Oel verursachen.

Es giebt aber kein noch so kleines Thierchen, welches nicht wiederum seinen Feind hätte; wie würden sich diese für uns so lästigen ja unheilvollen Insekten vermehren, wenn die Natur nicht ihrer Vermehrung eine Grenze gesteckt hätte, wenn nicht dieselben wiederum anderen Insekten zur Nahrung dienen müssten. Wo pflanzenfressende Insekten vorhanden sind, stellen sich meistens auch solche ein, welche sie vertilgen. So auch in unserem Falle. Sehr oft findet man unter den Drogenfeinden solche Insekten oder deren Larven, welche nur um ihretwillen, freiwillig oder nicht, hingekommen sind, so z. B. solche aus der Familie der Ichneumoniden, deren Larven sich in den Larven anderer Insekten aufhalten.

Unsere Vertheidigungsmittel gegen all dieses Ungeziefer sind jetzt noch sehr schwach und lahm, weil bisher dieser Frage so wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Wohl sind einige Vorschläge gemacht worden; man hat ja die Wirkung von allerlei stark riechenden Präparaten, wie Chloroform und Camphor etc. versucht. Wenn hierbei einige unterliegen, so ist dieses nicht immer der Wirkung des Conservirungsmittels zuzuschreiben. Manche andere Insekten fühlen sich durch jene Mittel nur wenig belästigt und erholen sich nach einer Weile wieder. Chloroform ist mit einigem Vortheil gegen diejenigen Insekten angewendet worden, welche die Cantharиden zerstören und zwar in der Weise, dass ein kleines offenes Gefäss mit Chloroform in den oberen Theil der betreffenden Büchse gestellt wird, wobei der schwere Chloroformdampf bald den ganzen Vorrath durchdringt. Bei solchen Drogen, wo es zulässig ist, wäre wohl einfach Wärme zu empfehlen.

Der Verfasser wünscht die von ihm in diesen Zeilen besprochene Aufgabe möglichst vollständig zu lösen und wird für jede ihm gütigst gewährte bezügliche Unterstützung sehr dankbar sein, sowohl für freundliche Zusendung geeigneten Materials als auch für anderweitige Belehrung.

Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. Reichardt.

Bestimmung der Salpetersäure als Ammoniak.

Die Ermittelung der Salpetersäure im Brunnen- und Quellwasser ist stets die wichtigste, um den Zufluss von Zersetzungsprodukten stickstoffhaltender (thierischer) Substanzen zu erkennen und beziehendlich sogar die Menge derselben zu beweisen.

Die qualitative Prüfung mit Brucinlösung ist so scharf, dass sie gerade den Anforderungen bezüglich der Wasseruntersuchung vollkommen entspricht, ja fast noch übertrifft. Bei einiger Uebung und vergleichenden Versuchen kann man sogar sehr gut annähernde Mengenbestimmungen ausführen, was unter sehr vielen Verhältnissen genügt.

Die quantitative Bestimmung sollte, wenn eben nöthig, stets nach völlig sicheren Methoden geschehen, weshalb ich diejenigen mit Indigo nicht gebrauche, da sie, wie so oft erwiesen, grosse Täuschungen bringen kann, indem dieselbe auf einer Zerstörung des Indigofarbstoffes beruht, welche auf mancherlei Weise geschehen kann. Versuche mit reinen Nitraten geben natürlich genaue, übereinstimmende Zahlen bei völlig gleicher Ausführung, Versuche bei Gemischen führen dagegen sehr bald Ungleichheiten mit sich. Da die grösseren Mengen Salpetersäure im Wasser einen völlig bekannten Ursprung ergeben und auf die Zersetzung stickstoffhaltender organischer Verbindungen, in erster Linie auf thierische Abfallstoffe zurückzuführen sind, so sollten bei der als nothwendig erkannten Bestimmung der Menge derselben auch nur Methoden von möglichster Sicherheit in Anwendung gelangen. Bei so wichtigen Fragen, wie z. B. der Beschaffung von Trinkwasser für grosse oder kleine Leitungen ist es vor Allem nothwendig, die Reinheit desselben von äusseren Zuflüssen festzustellen und dürften daher niemals anzuzweifelnde Ergebnisse genügen.

Zwei Methoden ergeben bei der Salpetersäure oder salpetrigen Säure, deren Bestimmung gleichzeitig erfolgt, völlig richtige Resul-

tate, diejenige der Ermittelung von Stickoxydgas nach Schloesing, wobei von Tiemann, Schulze und mir geeignete Modifikationen eingeführt wurden und dann die Bestimmung als Ammoniak durch Einwirkung von Alkali, Zink und Eisen in weingeistiger Flüssigkeit.[1]

Bei Untersuchungen in grosser Zahl ziehe ich die Ermittelung der Salpetersäure als Stickoxydgas vor, da dieselbe bei einiger Uebung rasch aufeinander folgen können, bei den gewöhnlich einzelnen Prüfungen dagegen die Bestimmung als Ammoniak gemäss dem in meinem Werke angegebenen Verfahren. Hierbei ist ein Uebelstand zu beachten und auch mehrfach hervorgehoben worden, nämlich der Gehalt des angewendeten Aetzkalis oder Aetznatrons an Salpetersäure! Kleine Mengen könnten sogar bei der Bereitung dieser Reagentien aus den dabei verwendeten Stoffen stammen, aber meistentheils fügt man bei dem Schmelzen von Kalium- oder Natriumhydroxyd etwas Nitrat zu, um die letzte Färbung durch organische Substanz zu zerstören und ein schönes, rein weisses Fabrikat zu erzielen.

Dieser Uebelstand, welcher bei den Bestimmungen so kleinster Mengen von Nitraten oder Nitriten um so schwerer belastet, ist jedoch sehr leicht zu heben, indem man das betreffende Alkali, Aetznatron oder Aetzkali, vorher schmilzt, am Besten in einem Silbertiegel und nun etwas Zinkpulver zufügt. Man rührt um und prüft wiederholt eine kleine Probe, indem man einen Tropfen Wasser zufügt und nun die Brucinreaction ausführt. In kurzer Zeit ist die Salpetersäure verschwunden und das Alkali kann sofort mit Zink und Eisen versetzt zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure in kleinsten Mengen dienen. Eine vorhergehende Prüfung des Aetzalkalis auf Salpetersäure mit Brucinlösung ist unbedingt nothwendig, um diesen Fehler zu vermeiden.

Samen der Mercurialis annua als Vergiftungsursache der Hühner.

Von C. Bernbeck in Ludwigshafen a/Rhein.

Einem Hühnerzüchter starben innerhalb weniger Tage circa 20 Stück Hühner, so dass der Verdacht einer absichtlichen Ver-

1) Vgl. Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers von E. Reichardt, 4. Auflage, Halle, Buchhandlung des Waisenhauses.

giftung nicht ausgeschlossen erschien! Die von Seiten eines Thierarztes vorgenommene Section ergab, da keine wesentlichen Merkmale vorhanden, keinerlei Anhaltspunkte, so dass mir dieselben zur näheren Untersuchung übergeben wurden.

Die vorgenommene Ocularinspection des Mageninhaltes zweier Hühner ergab in einem Falle das Vorhandensein von zahlreichen, nahezu ausgereiften Samen des als höchst lästigen Unkrautes bekannten Mercurialis annua und ausserdem 4 Samen von Datura stramonium. Im zweiten Falle waren lediglich die Samen von Mercuralis vorhanden, so dass hier als Todesursache der Genuss der Letzteren anzunehmen ist.

Dragendorff und verschiedene andere Toxicologen bezeichnen das Mercurialin als letales Gift.

Quecksilbergehalt asturischer Zinkblende.

Von Interesse sind die Mittheilungen über Quecksilbergehalt rheinischer Zinkblenden, welche laut Referat Bellingrodt-Oberhausen auf der Generalversammlung des Deutschen Apotheker-Vereins zu Düsseldorf machte. Im vorigen Jahre untersuchte ich eine asturische Zinkblende, von Aviles, welche aus sehr schönen, durchscheinenden, colophoniumartigen Stücken bestand. Dieselbe enthielt ausser Schwefelzink hauptsächlich Eisen, ein wenig Kupfer und merkwürdigerweise auch Quecksilber. In der Sitzung des naturwissenschaftlichen Vereins für Sachsen und Thüringen hierselbst vom 25. Juni v. J. erwähnte ich diesen Befund (Zeitschrift für Naturwissenschaften 1885, III) und erklärten die anwesenden Herren Professoren von Fritsch und Lüdecke, dass dieses Vorkommen in erwähnter Blende noch nicht beobachtet sei, weshalb ich den Quecksilbergehalt quantitativ bestimmte. Während in den rheinischen und schwedischen Zinkblenden der Quecksilbergehalt nach den mir vorliegenden Angaben sich nur auf 0,02 Procent belaufen soll, fanden sich in einer Durchschnittsprobe der asturischen Blende 0,135 Procent Hg, also wesentlich mehr. Es würde mithin sehr vortheilhaft sein, auch bei Verarbeitung spanischer Zinkblenden das Quecksilber zu berücksichtigen.

Halle a. d. Saale. P. Soltsien.



Feuersgefahr durch Salpetersäure.

Von K. Kraut.

Die Erfahrungen Lechartier's, über welche in diesem Archiv ([3] 24, 720) unter dieser Ueberschrift berichtet wird, sind keineswegs neu. Im Jahre 1881 habe ich, gestützt auf 7 Jahre ältere Versuche, in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (14, 301) beschrieben, wie man die Entzündlichkeit von Sägespänen, Heu, Stroh, Hede, Baumwolle oder Hobelspänen durch Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. experimentell erweisen kann und wenige Wochen später hat R. Haas (das. 14, 397) diese Erfahrungen durch die Mittheilung erweitert, es sei ihm gelungen, die Entzündung von ähnlichen Materialien schon durch Salpetersäure von 1,395 spec. Gew. zu bewirken. Ohne Zweifel stützt sich die Vorschrift der Eisenbahnverwaltung, dass rothe rauchende Salpetersäure nur in Kieselguhr verpackt zur Beförderung zugelassen werden darf, auf derartige, vielleicht schon ältere Erfahrungen.

Berichtigungen in Betreff der Santoninfabrication.

Mit Bezug auf meinen Aufsatz: „Über den Wurmsamen und die quantitative Bestimmung des Santonins" im Archiv der Pharmacie 124 (1886) Seite 1—10 sind mir nachstehende Berichtigungen zugekommen:

1) Herr Joh. Diedrich Bieber erklärt, dass nicht von ihm, sondern von dem Apotheker Wilhelm Pfaff in Moscau die Anregung zum Bau einer Santoninfabrik in Orenburg ausgegangen sei.

2) Dr. Fr. Hoffmann in New York erwähnt in seiner „Pharmaceut. Rundschau", 1886 Seite 66, dass die americanischen Fabricanten jetzt in vortheilhafter Weise aus Europa bezogenes santoninsaures Calcium verarbeiten, ferner dass Santonin von den Häusern Powers and Weightmann in Philadelphia, sowie auch von Robbins and Robbins in New York dargestellt werde.

3) In einem Schreiben vom 20. März theilen mir die Herren C. F. Boehringer und Söhne in Mannheim folgendes mit: „Zu„nächst möchten wir uns gegen den einen Satz wenden, in welchem „Sie sagen: neben dem Hause Merck brachte es zuerst das Haus „Gehe & Co. und hierauf die Firma Joh. Diedr. Bieber in Ham„burg fertig, ebenso gut Santonin herzustellen. — Nach diesen

„Worten könnte es scheinen, als ob unsere Firma überhaupt nie „dahin gekommen wäre, Santonin richtig darzustellen. Dem gegen- „über erlauben wir uns, zu erwähnen, dass wir jahrelang eine Pro- „duction von circa kg 10000 Santonin hatten und nahezu die Hälfte „des ganzen Consums deckten. Unsere Waare liess absolut in Be- „ziehung auf Reinheit und Schönheit nichts zu wünschen übrig. „Jedenfalls brachten wir lange vor der Firma Joh. Diedr. Bieber „fertig, Santonin herzustellen. Dieselbe begann die Fabrication, „nachdem sie einen unserer Chemiker, der hier mit der Santonin- „Fabrication beschäftigt war, engagirt hatte."

„In zweiter Linie möchten Sie darauf aufmerksam machen, „dass es keineswegs richtig ist, wenn Sie sagen, der gegenwärtige „Preis des Santonins aus Tschimkent, M. 18 per Kilo, in Hamburg „genommen, werde es den europäischen Fabriken unmöglich machen, „ihre Arbeit fortzusetzen. Wir haben vielmehr seit einigen Monaten „unsere Fabrication, die einige Jahre unterbrochen war, wieder auf- „genommen."

Ich habe es für meine Pflicht erachtet, diese thatsächlichen Berichtigungen hier zur Kenntnis zu bringen.

Strassburg i. E.

F. A. Flückiger.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Die Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Benzoïn studirte K. Voigt. Mit dem Namen Benzoïn wird das Phenyloxybenzylketon

$$\begin{array}{l} C^6H^5CO \\ | \\ C^6H^5CH.OH \end{array}$$

bezeichnet. Erwärmt man dasselbe mit Anilin im geschlossenen Rohre 3—4 Stunden lang auf 200°, so erhält man nach dem Erkalten ein krystallinisches Produkt, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol, zuletzt unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt, grosse gelbliche, bei 99° schmelzende Nadeln der Zusammensetzung $C^{20}H^{17}NO$ darstellte. Die Umsetzung geht demnach vor sich nach der Gleichung:

$$C^{14}H^{12}O^2 + C^6H^5NH^2 = C^{20}H^{17}NO + H^2O.$$

Das Produkt ist Anilbenzoïn

$$\begin{array}{l} C^6H^5C:NC^6H^5 \\ | \\ C^6H^5CH.OH. \end{array}$$

Die Umsetzung von Benzoïn mit Toluidin etc. ist eine analoge. Wegen der doppelten Bindung der Anilgruppe sind diese Körper befähigt, bei der Reduction mit geeigneten Mitteln noch 2 Atome Wasserstoff aufzunehmen,

wie aus nachstehender, die Reduction des Anilbenzoïns zu Hydrobenzoïnanilid veranschaulichender Gleichung hervorgeht:

$$\begin{array}{l} C^6H^5C:NC^6H^5 \\ \quad | \\ C^6H^5CH.OH \end{array} + H^2 = \begin{array}{l} C^6H^5CH.NHC^6H^5 \\ \quad | \\ C^6H^5CH.OH. \end{array}$$

(*Journ. prakt. Chem. 34, 1.*)

Beiträge zur Chemie des Mangans und des Fluors giebt O. T. Christensen. Er bestätigt die Angabe von Pickering, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Mangansuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur Manganid-Chlorid Mn^2Cl^6 und nicht Mangantetrachlorid $MnCl^4$ gebildet werde. Ferner erhielt Verf. durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf reines Mangansuperoxyd ebenfalls Mangandifluorid Mn^2Fl^6 und nicht $MnFl^4$. Durch Fällung der Lösung mit Fluorkalium erhielt er das Doppelsalz $4KFl.Mn^2Fl^6 + 2H^2O$ und auf analoge Weise die wasserfreien Doppelsalze $4NaFl.Mn^2Fl^6$ und $4NH^4Fl.Mn^2Fl^6$. Alle drei Salze sind roth und werden durch Wasser vollständig zersetzt.

Christensen benutzte die Gelegenheit, das Atomgewicht des Fluors zu bestimmen. Das Manganidfluorid-Fluorammonium wurde in Jodkalium und Salzsäure gelöst, die der wirksamen Fluormenge äquivalente Menge freigewordenen Jods mit Natriumhyposulfit titrirt und somit das Atomgewicht des Fluors im Verhältniss zu dem des Jods ermittelt. Im Durchschnitt aus 4 Bestimmungen ergab sich zu O = 16, Fl = 18,94, so dass also das übliche Atomgewicht Fl = 19 das richtige ist. (*Journ. prakt. Chem. 34, 41.*)

Ueber die aus Lichenin entstehende Zuckerart. — Ein Licheninpräparat, welches aus käuflichem isländischem Moose mittelst durch eingeleiteten Dampf siedend erhaltenem Wasser extrahirt worden war und durch Extraction mit Alkohol und darauf mit Aether gereinigt, wurde der Verzuckerung unterworfen. Es ergab sich hierbei, wie R. W. Bauer berichtet, dass das Lichenin zu den Dextrose liefernden Kohlehydraten gehört. Verf. will auch noch die Verzuckerung von Quittenschleim, Aepfel-, Birnen- und Pflaumenpectin, sowie von Pflaumen- und Pfirsichgummi und von Flohsamen- und Leinsamenschleim in obiger Richtung studieren. (*Journ. prakt. Chem. 34, 49.*)

Ueber die Condensation von Formaldehyd. — Vor einiger Zeit berichtete O. Loew über die Bildung einer Zuckerart — der Formose — aus Formaldehyd, wobei der Condensationsprocess durch Calciumhydroxyd vermittelt wurde. Diese Condensation ist jedoch, wie Verf. neuerdings gefunden hat, auch in wässeriger Lösung möglich. Kocht man eine 0,5 procentige Lösung von Formaldehyd 12—15 Stunden lang mit granulirtem Zinn am Rückflusskühler, so erhält man beim Eindunsten der Flüssigkeit einen optisch inactiven Zucker von einem rein und intensiv süssen Geschmack, welcher mit Bierhefe nicht gährt und die grösste Aehnlichkeit mit der Formose besitzt. (*Journ. prakt. Chem. 34, 51.*)

Ueber zwei neue Zuckerreactionen berichtet H. Molisch. Die hervorragende Rolle, welche der Zucker im Stoffwechsel der Pflanze und des Thieres spielt, lässt es sehr wünschenswerth erscheinen, durch einfache Mittel geringe Mengen dieses Stoffes leicht und sicher nachweisen zu können, während bekanntlich die allgemein üblichen Zuckerreactionen in vielen Fällen zu wünschen übrig lassen. Verf. empfiehlt nun folgende Methoden:

1) Zuckerreaction mit α-Naphtol und Schwefelsäure.

Eine kleine Probe, etwa 0,5—1,0 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit wird im Reagircylinder mit 2 Tropfen einer 15—20 procentigen alkoholischen Naphtollösung versetzt und geschüttelt und darauf das gleiche oder doppelte Volumen der Flüssigkeit an concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt und rasch umgeschüttelt, so nimmt die Flüssigkeit bei Gegenwart von Zucker momentan eine tief violette Färbung an.

Diese Reaction deutet nicht auf eine bestimmte Zuckerart, sondern auf Zucker überhaupt; die Reaction trat ein mit Rohrzucker, Milchzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker und Maltose. Da bei der Behandlung von Kohlehydraten und Glykosiden mit Schwefelsäure fast momentan Zucker entsteht, so geben die genannten Körper gleichfalls die Reaction, entweder gleich oder nach kurzer Zeit.

Die Reaction übertrifft an Empfindlichkeit die Trommer'sche und Fehling'sche Probe bei weitem; noch 0,00001 Procent Zucker liess sich mit Sicherheit nachweisen.

2) Zuckerreaction mit Thymol und Schwefelsäure.

Verwendet man statt α-Naphtol Thymol und verfährt wie oben, so färbt sich die Flüssigkeit tief zinnober-rubin-carminroth, sodann mit Wasser verdünnt carminroth. Auch das Thymol giebt die Reaction mit den Kohlehydraten und Glykosiden. Die Empfindlichkeit ist ungefähr dieselbe wie die des Naphtols.

Verf. versuchte nun diese Reactionen zur Untersuchung von menschlichem Harn und kam dabei zu dem Resultate, dass an der Richtigkeit der vielfach bekämpften Ansicht von Brücke's, wonach Zucker (Traubenzucker) als constanter Bestandtheil normalen menschlichen Harnes aufzufassen ist, nicht mehr zu zweifeln ist.

Normaler menschlicher Harn giebt ohne jede Vorbehandlung die Reaction prachtvoll, selbst bei vorhergehender Verdünnung mit Wasser auf das hundert- bis dreihundertfache des ursprünglichen Volumens ist die Reaction noch erkennbar.

Um nun normalen Harn von diabetischem (auf abnormen Zuckergehalt zu prüfenden) zu unterscheiden, verfährt man nach Molisch folgendermaassen:

1) Normaler und der auf abnormen Zuckergehalt zu prüfende Harn werden auf das Hundertfache ihres Volumens mit Wasser verdünnt. Hierauf wird mit je einer Probe von beiden die Reaction ausgeführt. Färbt sich der fragliche Harn auffallend stärker violett als der normale, so ist er als diabetischer anzusehen.

2) Der zu untersuchende Harn wird auf das vierhundert- bis sechshundertfache seines Volumens mit Wasser verdünnt. Diabetischer Harn selbst in dieser und noch stärkerer Verdünnung zeigt noch die Reaction, während normaler Harn bei vierhundertfacher Verdünnung nicht mehr reagirt. (*Monatsh. f. Chem. 7, 198.*)

Ueber die Hanfölsäure berichten A. Bauer und K. Hazura. Sie stellen sie dar durch Verseifung von kalt ausgepresstem Hanföl und Zersetzung der Natronseife mit Schwefelsäure. Die so erhaltene rohe Hanfölsäure wurde in weingeistiger Lösung mit Ammoniak verseift, die Ammonseife durch Chlorbaryum in die Barytseife übergeführt und aus der ätherischen Lösung der letzteren die reine Hanfölsäure durch Salzsäure ausgeschieden und der Aether nach dem Durchschütteln mit Wasser im Wasserstoffstrome abdestillirt. Die Hanfölsäure wurde dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Ihre Eigenschaften stimmen mit denen der Leinölsäure, mit der sie auch die gleiche Zusammensetzung $C^{16}H^{28}O^{2}$ hat, vollständig überein. Bei niedriger Temperatur mit Aetzkali verschmolzen liefert die Hanfölsäure Myristinsäure, Essigsäure, Ameisensäure als Hauptprodukte; in geringerer Menge entsteht nebenbei noch Azelaïn- oder Lepargylsäure $C^{9}H^{16}O^{4}$.

Die Produkte der Oxydation der Hanfölsäure mittelst Kaliumpermanganats wollen die Verfasser noch einer näheren Untersuchung unterziehen. (*Monatsh. f. Chem. 7, 216.*)

Hexylglycerin erhielt P. Orloff aus Allyldimethylcarbinol, indem er dies zunächst in das entsprechende Dibromhydringlycerin überführte und dann hieraus durch Zersetzung mit Baryumhydroxyd das Hexylglycerin

$C^6H^{14}O^3$ gewann. Es ist eine farblose dicke Flüssigkeit von süsslichem Geschmack. (*Liebig's Ann. Chem. 233, 351.*)

Ueber die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes organischer Substanzen durch eine und dieselbe Verbrennung berichten Paul Jannasch und Victor Meyer. Diese Methode soll keineswegs die jetzt übliche Ausführung der Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper verdrängen, sie soll nur für bestimmte Fälle dienen, z. B. dann, wenn von einer stickstoffhaltigen Substanz nicht so viel Material vorliegt, als zu den zwei Bestimmungen der jetzigen Methode genügt.

Das Meyer-Jannasch'sche Verfahren ist im Wesentlichen folgendes: Die Verbrennung der Substanzprobe geschieht in der gewöhnlichen Weise in einem Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd nebst vorgelegten Kupferspiralen. Das Rohr ist vorn in üblicher Weise mit Chlorcalciumrohr und Kaliapparat und ferner mit einem zum Aufsammeln des Stickstoffs bestimmten Gefässe in Verbindung, hinten zum Bajonett ausgezogen. Die ganze Verbrennung wird in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff ausgeführt, welcher vor dem Beginn der Operation, ähnlich wie dies bei der Dumas'schen Methode durch CO^2 geschieht, bereits die Luft aus dem Apparate vollständig verdrängt hat.

Der Stickstoff wird über einer Lösung von Chromchlorür aufgefangen, welche nach den Untersuchungen v. d. Pfordten's ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel für Sauerstoff ist. Bezüglich der Details der Ausführung dieser Methode muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden. (*Liebig's Ann. Chem. 233, 375.*)

Thiocumarin stellte F. Tiemann dar durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Cumarin. Dasselbe krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in langen goldgelben Nadeln von der Zusammensetzung C^9H^6SO, welche bei 101° schmelzen. Das Thiocumarin ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol und sublimirt beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unzersetzt.

Die Substitution des Schwefels durch Sauerstoff, d. h. die Rückbildung von Cumarin aus Thiocumarin erfolgt bereits, wenn man dieses in verdünnt alkoholischer Lösung kurze Zeit mit Kalilauge erwärmt. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff reines Cumarin. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1661.*)

Eine neue Bildungsweise der Pentathionsäure fand Th. Salzer. Unterschweflige Säure zerfällt bekanntlich nach ihrer Abscheidung aus ihren Salzen in schweflige Säure und Schwefel: $H^2S^2O^3 = H^2SO^3 + S$. Diese Zersetzung wird aber mehr oder weniger vollständig verhindert, wenn man vorher eine kleine Menge arsenigsauren Kaliums hinzufügt. Giebt man z. B. zu 10 ccm Zehntel-Normalnatriumthiosulfatlösung einen Tropfen des officin. Liq. Kal. arsen. (also etwa 400 Mol. $Na^2S^2O^3$ auf 1 Mol. As^2O^3) und dann Salzsäure im Ueberschuss, so wird die Flüssigkeit nur schwach getrübt und riecht nicht nach schwefliger Säure, sondern schwach nach Schwefelwasserstoff; erst nach längerer Zeit fällt Schwefelarsen mit wenig Schwefel gemischt nieder. Die filtrirte Flüssigkeit zeigt die Reactionen der Pentathionsäure, so dass die Umsetzung zum grössten Theile nach folgender Gleichung vor sich geht: $5H^2S^2O^3 = 2H^2S^5O^6 + 3H^2O$.

Vermuthlich kann das Zerfallen eines kleinen Theiles der unterschwefligen Säure durch Einhalten bestimmter Verhältnisse ganz vermieden werden.

Die Wirkung der arsenigen Säure findet ihre Erklärung vielleicht durch die Bildung gewisser Zwischenprodukte ($As^2O^3S^2$?). (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1696.*)

Ueber das Fisetin, den Farbstoff des Fisetholzes, berichtet Jakob Schmid. Der gelbe Farbstoff des Fisetholzes (Rhus Cotinus) war bis jetzt noch nicht genau studiert. Verfasser stellte den Farbstoff aus einem von Nowak und Benda in Prag in den Handel gebrachten Extract dieses Holzes

dar, welches mit Alkohol, dem etwas Essigsäure zugesetzt war, ausgekocht wurde. Die Verunreinigungen wurden durch vorsichtigen, allmählichen Zusatz von Bleiacetat ausgefällt, dann das Filtrat entbleit durch H^2S und die auf ihr halbes Volumen eingeengte alkoholische Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen siedenden Wassers versetzt. Der Farbstoff schied sich in gelben Flocken aus, wurde abfiltrirt und durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mit heissem Wasser gereinigt.

Das reine Fisetin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen citrongelben Nädelchen, aus Essigsäure in sattgelben Krystallprismen mit 6 Mol. Krystallwasser der Formel $C^{23}H^{16}O^9 + 6H^2O$. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, sehr wenig löslich in heissem, leicht dagegen in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton und Essigäther. Es enthält sechs Hydroxylgruppen $= C^{23}H^{10}O^3(OH)^6$ und lässt sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat am Rückflusskühler in Hexaacetylfisetin $C^{23}H^{10}O^3(OC^2H^3O)^6$ überführen.

Das Hexabenzoylfisetin lässt sich analog erhalten.

Durch die gewöhnliche Aetherificirungsmethode, nämlich durch Einwirkung von Jodäthyl und Kaliumhydroxyd auf Fisetin lässt sich das Hexaäthylfisetin oder der Aethyläther des Fisetins $C^{23}H^{10}O^9(C^2H^5)^6$ darstellen. Analog erhält man den Methyl- etc. Aether. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1734.*)

Ueber die Prüfung auf Phosphor nach Mitscherlich's Verfahren bei Anwesenheit von Quecksilberchloriden. — Bekanntlich wird bei der für toxicologische Untersuchungen üblichen Prüfungsmethode das Leuchten der Phosphordämpfe durch viele flüchtige Substanzen verhindert. K. Polstorff und J. Meusching machten früher bereits darauf aufmerksam, dass dies auch bei der Gegenwart von Quecksilberbichlorid der Fall ist, wobei im Destillat metallisches Quecksilber abgeschieden war. Sie vervollständigen ihre Angabe nunmehr dahin, dass nicht nur $HgCl^2$ und überhaupt lösliche Quecksilberoxydsalze, die sich mit den vorhandenen Chloriden zu $HgCl^2$ umsetzen, das Leuchten der Phosphordämpfe verhindern, sondern auch das nicht flüchtige Quecksilberchlorür Hg^2Cl^2, wenn etwas grössere Mengen desselben vorhanden sind, und dass hierbei ebenfalls metallisches Quecksilber im Destillat auftritt.

Die Verfasser nehmen an, dass Hg^2Cl^2 in Berührung mit Eiweissstoffen zum Theil in Quecksilberbichlorid und Metall zerlegt wird und dass dann das entstandene $HgCl^2$ auf den Phosphor einwirkt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1763.*)

Ueber die Alkoholate des Conchinins berichtet F. Mylius. Nach Angabe von O. Hesse soll das Conchinin (Chinidin von Pasteur) aus der alkoholischen Lösung mit $2^1/_2$ Mol. Wasser krystallisiren. Dies ist jedoch nicht der Fall, die Krystalle enthalten vielmehr ein Mol. Alkohol und entsprechen der Formel $C^{20}H^{24}N^2O^2 + C^2H^6O$.

Das Conchinin vermag sich also mit dem Aethylalkohol zu verbinden und zwar mit je einem Molekül. Diese Alkoholate verlieren beim Erhitzen für sich auf 120° oder in Berührung mit Wasser leicht den Alkohol. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1773.*)

Aus der Wurzel von Paeonia montan., einer japanischen Paeonia-Art, erhielt W. Will durch Destillation mit Wasserdämpfen einen in feinen, farblosen Nadeln krystallisirenden Körper, der bei 47° schmilzt und zu ca. 3—4 Procent aus der getrockneten Wurzel erhalten wird. N. W. Nagai, welcher die Untersuchung dieser Wurzel, die in letzterer Zeit in grösserer Menge nach Europa kommt, weiterführen wird, hat die Substanz als ein aromatisches Keton identificirt, welchem die Formel $C^6H^3\begin{cases}COCH^3\\OH\\OCH^3\end{cases}$ zukommt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1777.*)

Ueber die Herstellung reicher Kalkphosphate in Verbindung mit einer Verbesserung des Thomasprocesses berichtet Prof. Scheibler. Die bei dem Thomas-Gilchrist'schen Verfahren der Entphosphorung des Eisens gewonnene Schlacke findet bekanntlich ihres hohen Phosphorsäuregehaltes halber in der Landwirthschaft bedeutende Beachtung. Dieselbe führte aber eine grosse Menge werthlosen Ballast und ist es deshalb im Interesse der Landwirthschaft sehr viel werth, dass eine Abänderung bei der Darstellung des Thomasstahles gleichzeitig eine Schlacke liefert, die weitaus reicher an Phosphorsäure, dagegen viel ärmer an Eisen ist, als die seitherige. Um das Gelingen des Entphosphorungsprocesses zu erleichtern und die zu rasche Abnutzung der Dolomitausfütterung des Converters zu verhindern, wird zu jeder Charge ein Zuschlag von gebranntem Kalk gegeben, welcher sich mit der Kieselsäure und Phosphorsäure verschlackt. Es hat sich nun sehr praktisch erwiesen, den Kalkzusatz fractionirt zu machen. Während man bisher an Kalk etwa 18 Procent des Roheisenquantums nöthig hatte, genügen jetzt 12 Procent, von denen man ca. zwei Drittel vor dem Einfliessen des Roheisens in die Birne giebt; dann wird so lange geblasen, bis die Schlacke mit Phosphorsäure gesättigt ist, ohne dass bereits eine grössere Menge Eisenoxydul gebildet ist, und giesst diese erstere Schlacke soviel wie möglich ab. Nun wird der Rest des Kalkes zugesetzt und die Charge fertig geblasen, wobei eine eisenreiche, aber phosphorärmere Schlacke erhalten wird. Die erstere bildet eine werthvolle Phosphorsäurequelle für die Landwirthschaft und zeigte bei einem Gehalte an P^2O^5 von 27,31—32,59 Procent nur 5,75 bis 1,80 Procent Fe, während die zweite phosphorärmere Schlacke bei einem Eisengehalte von 20—24 Procent ein gutes Rohmaterial für die Roheisenerzeugung den Hüttenwerken darbietet.

Verf. schliesst mit der Bemerkung, dass der Landwirthschaft in der Thomasschlacke eine dauernd ausgiebige Quelle der Phosphorsäure erschlossen ist, die im Verein mit den Kalisalzen der Stassfurter Werke und dem Stickstoff der in grossen Mengen gewonnenen Ammoniaksalze die Furcht zu bannen vermag, dass Deutschland dem Schicksale vieler älterer Kulturstaaten verfallen könne, welche, unbekannt mit den Gesetzen der Pflanzenernährung, landwirthschaftlichen Raubbau trieben und ihre Aecker der Verödung preisgaben. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1883.*)

Absolute Desarsenirung der Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoffs. Aus Versuchen R. Otto's ergiebt sich, dass eine vollständig arsenfreie Salzsäure sich leicht auf folgende Weise erhalten lässt: Man behandelt die rohe Salzsäure nach vorhergegangener Verdünnung auf das spec. Gew. 1,12 zweckmässig unter stetem Bewegen mit gewaschenem Schwefelwasserstoff, der aus den gewöhnlichen Materialien entwickelt werden kann, bis die Säure eben danach riecht, lässt dann im geschlossenen Gefässe bei 30—40° stehen, leitet nochmals H^2S ein u. s. w., bis die Säure den Geruch nach dem Gase dauernd zeigt. Dann lässt man sie durch ruhiges Stehen sich möglichst klären, decantirt, beseitigt die letzten Reste der suspendirten Stoffe durch Filtration und destillirt endlich die nun bereits arsenfreie, noch schwach nach H^2S riechende Säure. Die ersten Antheile des Destillats, welche die Spuren H^2S enthalten, werden verworfen. Was dann übergeht, bis sich noch etwa ein Zehntel der ursprünglichen Menge in der Retorte befindet, ist ein absolut reines Präparat.

Da sich die letzten kleinsten Reste des Arsens, welche in der reinsten Salzsäure des Handels sich befinden, sich der Fällung durch H^2S entziehen, so mussten die Verunreinigungen der rohen Säure die vollständige Entfernung des Arsens mittelst H^2S als As^2S^3 bedingt haben. R. Otto hat dies durch entsprechende Versuche bewiesen; diese letzten Reste scheiden sich leicht und völlig quantitativ ab, wenn man der Säure vor der Behandlung mit H^2S eine gewisse Menge irgend einer Substanz zusetzt, die mit H^2S unter Bildung eines unlöslichen Körpers in Wechselwirkung tritt. An der-

artigen Stoffen enthält die rohe Salzsäure z. B. Chlor, Eisenchlorid, event. schweflige Säure etc. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1903.*)

Ueber das Verhalten der alkalischen Erden und deren Hydrate gegen trockene Kohlensäure. — Aus den diesbezüglichen Versuchen von Professor Scheibler ergeben sich folgende Resultate:

1) Wasserfreie Kohlensäure verbindet sich nicht mit den ätzenden wasserfreien Oxyden der Erdmetalle (CaO, BaO, SrO) und ebensowenig mit den Monohydraten derselben, sowie auch nicht mit dem einfach gewässerten Baryummonohydrat $Ba(OH)^2 + H^2O$.

2) Wenn die Erdhydrate $Ca(OH)^2$, $Sr(OH)^2$ und $Ba(OH)^2 + H^2O$ mehr Wasser enthalten (feucht sind), als diesen Formeln entspricht, so wird dieser Wasserüberschuss beim Erhitzen über 100° im Kohlensäurestrome lediglich durch die Wärmewirkung frei und dann durch den Kohlensäurestrom fortgeführt, wie ihn auch jeder indifferente Gasstrom fortführen würde, aber, indem hierbei feuchtes Kohlensäuregas entsteht, wirkt dieses dann auch partiell zurück auf die Monohydrate unter Bildung von Carbonaten ein, deren Menge um so grösser ausfällt, je bedeutender das freigewordene Wasserquantum ist. Die vollständige Ueberführung der Hydroxyde in Carbonate gelingt aber selbst dann nicht, wenn das freiwerdende Wasserquantum ein Maximum beträgt, wie z. B. bei dem krystallisirten Hydrate $Sr(OH)^2 + 8H^2O$.

3) Die Benutzung eines trockenen Kohlensäurestromes, um mit demselben das von den alkalischen Erden gebundene Wasser in der Wärme auszutreiben und die Erden selbst vollkommen in Carbonate zu verwandeln, ist als analytische Methode nicht zulässig. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1973.*) *C. J.*

Angriff der Bleiröhren bei Wasserleitungen. — In Folge einer Arbeit von A. Hanon[1] hat E. Reichardt eine lange Reihe Untersuchungen über die Einwirkung von Quellwasser auf Bleiröhren angestellt und in der Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege veröffentlicht, welcher folgende ausführliche Angaben entnommen sind. Hanon kommt in seinen Versuchen zu einer Verurtheilung der Bleiröhren, was den zahlreichen Erfahrungen in Deutschland gegenübersteht, wo seit langen Jahren Bleirohrleitungen in Verwendung sind ohne irgend eine nachtheilige Wirkung auf den Gesundheitszustand. Auch Untersuchungen derart und namentlich frühere von E. Reichardt (s. Bd. 215 (1879) S. 54 u. f.), welche zu dem Satze führten: „Bleiröhren sind unter allen Umständen zu verwerfen als Material bei Pumpbrunnen oder Wasserleitungen, die nicht ununterbrochen mit Wasser erfüllt sind.

Hanon giebt an, dass man in Frankreich auch zu den Pumpbrunnen Bleiröhren oder kupferne oder Blei mit Zinnbelag oder mit Schwefelbleiüberzug verwende und führt sodann die bekannten Vergiftungsfälle durch grosse, offene Bleigefässe, in denen Wasser aufbewahrt wurde, an, unterscheidet aber die oben erwähnte vollständige Füllung der Bleiröhren mit Quellwasser nicht, worauf es allein ankommt, da zur Oyxdation des Bleies eben Sauerstoff in genügendem Maasse nothwendig ist.

Die analytischen Belege, welche Hanon vorführt, sind folgende:

1. Gautier und Willm haben 1877 Untersuchungen über das Wasser der Vanne und Seine ausgeführt.

Seine. Das Wasser hatte 12 Tage in neuen Bleiröhren gestanden bei 10—15° im Laboratorium. Nach Milligrammen

fanden sich gelöst im Liter	0,109 mmg
abgeschieden auf dem Filter	0,179 -
	0,288 mmg.

Angewandt wurden 26 Liter.

1) Etude sur les eaux potables et le plomb. Paris 1884.

Der 2. Versuch mit 24 Liter betraf Wasser, welches 15 Stunden in denselben Röhren gestanden hatte.

Gelöst fanden sich im Liter	0,000 mmg Blei
abgeschieden auf dem Filter	0,048 -
	0,048 mmg.

Vanne. Versuch mit 21 Liter Wasser, welches 14 Tage in denselben Röhren gestanden hatte bei 10°; die Röhren hatten schon vorher 3 Monate in einem Keller mit dieser Wärme gelegen.

Gelöstes Blei im Liter	0,086 mmg
Abgeschieden auf dem Filter	0,034 -
	0,120 mmg.

Der 2. Versuch mit 20 Liter und 14 Stunden Verweilen des Wassers unter gleichen Verhältnissen ergab

gelöst im Liter Blei	0,029 mmg
abgeschieden auf dem Filter	0,025 -
	0,054 mmg.

Es findet sich hierbei nicht angegeben, ob die Röhren vollständig mit Wasser erfüllt waren, ist auch wohl nicht anzunehmen, da in denselben Röhren verschiedene Mengen Wasser stehen blieben.

In 1 Million Th. Wasser befanden sich nach diesen Versuchen an Blei

Seine	I.	gelöst	1,09	II.	0 (Spur nachweisbar,)
		abgeschieden	1,79		0,48
Vanne	I.	gelöst	0,86	II.	0,29
		abgeschieden	0,34		0,25

oder 1 Th. Blei ist gelöst enthalten in

Seine	I.	917430	II.	0
Vanne	I.	1,162800	II.	2,083300 Th. Wasser,

d. h. um einen Milligramm Blei in Form dieser Lösungen aufzunehmen, müssen 9—20 Liter Wasser genossen werden!

Als fernere Beweismittel für Löslichkeit des Bleis werden aufgeführt

1) die Wirkung des weichen und reinen Moselwassers.

300 Liter Moselwasser, gesammelt am Hahn des chemischen Laboratoriums zu Nancy ergaben 2 Milligramm Bleisulfat (Ritter) = 1,36 mmg Blei.

1 Th. Blei ist demnach enthalten in 220,590000 Th. Wasser oder 1 Milligramm in 2206 Liter.[1]

Gautier giebt ferner an, dass neue Röhren von Blei weniger angegriffen würden als alte, welche auch häufig andere Metalle beigemengt enthalten. Er liess Seinewasser 10 Tage mit neuen Bleiröhren in Berührung und fand im Liter a) 3,13, b) 0,11 mmg Blei. Wasser von der Dhuys ergab unter gleichen Verhältnissen c) 0,10 mmg Blei oder

1 Th. Blei war enthalten a) in 769240 Th. Wasser,
b) - 909090 - -
c) - 1,000000 - -

oder um 1 Milligramm Blei aufzunehmen, sind nöthig 7,7—10 Liter Wasser.

Gautier fand ferner, dass die Menge des gelösten Bleies sich gleich blieb bei der Dauer des Versuches von mehreren Stunden oder Tagen und für das Liter 1 Decimilligramm betrug d. h. 1 Milligramm für 10 Liter Wasser.

Bei der Untersuchung einer Menge von 9 Litern Wasser der Vanne, welches 10 Tage mit alten Bleiröhren in Berührung gewesen war, fand Gautier im Liter 0,379 mmg Blei oder

1 Theil Blei in 220590 Th. Wasser
= 1 Milligramm Blei in 2,2 Liter Wasser.

1) Sollte die Milligrammangabe sich nicht auf das Liter beziehen? R.

Hanon bespricht ferner die Verwendung von verzinnten Bleiröhren, von innen mit Zinneinlage versehenen und von mit Schwefelblei innen überzogenen und kann mit vollem Rechte keine Art empfehlen.

Meine Versuche mit geschwefelten Röhren ergaben die gleiche Angreifbarkeit wie bei anderen und dies ist mehrfach bestätigt worden. Die Zinneinlage bricht sehr bald hier und da und legt dann das Blei blos und hier begünstigen sogar galvanische Einflüsse die Oxydation und Lösung. Da die französischen Untersuchungen meist grössere Mengen Wasser betreffen, war es nöthig, sie zu wiederholen und zu vergleichen.

Das Wasser der Jenaer Leitung gehört der Kalkformation an und enthält in 100000 Th.:

Abdampf-rückstand	Organ. Substanz	Salpeter-säure	Chlor	Schwefel-säure	Kalk	Talk-erde	Härte
39,2	0,60	Spur	0,64	2,23	13,22	3,24	17,5

Für die Versuche wurden meist 5 Liter Wasser genommen, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert und nun H^2S bis zum Uebermaass eingeleitet, sodann nach 12stündigem Stehen filtrirt und das PbS bestimmt, entweder als solches oder als $PbSO^4$.

Hierbei wurden später zwei wesentliche Erleichterungen in der Ausführung angewendet. Anstatt des Einleitens von H^2S wurde alsbald etwas farbloses Schwefelammonium in das Wasser gegeben und dann mit Salpetersäure schwach angesäuert. Ferner wurde das sehr lange anhaltende Filtriren durch kleines Filter, wobei sehr leicht andere Fehler auftreten können, durch Heber mit Baumwolle ersetzt. Reinste Baumwolle wurde zu diesem Zwecke mit verdünnter Salzsäure längere Zeit erwärmt, sodannn vollständig ausgewaschen und getrocknet. Von dieser gereinigten Baumwolle wurde nunmehr ein Bäuschchen in das kürzere Ende des Hebers nicht zu locker eingedrückt, so dass noch ein wenig ausser der Röhre verblieb. Hierauf wurde der Heber mit Wasser gefüllt und in die Flasche eingesenkt. Die Flüssigkeit tropfte, noch vom Schwefel getrübt, langsam aber ununterbrochen ab und das PbS blieb v o l l s t ä n d i g in der Baumwolle hängen. Gegenversuche bestätigten dies stets. Bei einigermaassen leicht abscheidbaren und dichteren Niederschlägen kann diese Art Filtriren sehr gut verwendet werden, bei äusserst fein zertheilten dagegen nicht. Zuletzt wird die Flasche noch mit Pinsel gereinigt und diese letzte geringe Flüssigkeitsmenge auf einem kleinen Filter gesammelt, zu welchem dann auch die Baumwolle gegeben wird, um die Bestimmung von PbS oder $PbSO^4$ zu bewerkstelligen.

Die so gereinigte Baumwolle enthält so gut wie keine Asche, denn dieselbe betrug 0,066 Proc.

1) 5 Liter Wasser wurden aus dem Bleirohre entnommen, welches in der Sammlung das Wasser zuleitet und war absichtlich das Rohr 14 Tage leer, lufterfüllt geblieben. Es wurden erhalten 0,001 Gramm d. h. 1 Milligramm $PbSO^4$ = 0,000683 Pb oder 1 Th. Blei ist enthalten in 7,320700 Th. Wasser, 1 Milligramm Blei in 73,2 Litern.

2) Nachdem diese 5 Liter Wasser entnommen, lief der Strom noch einige Zeit weiter, sodann wurden abermals 5 Liter aufgefangen und von Neuem auf Pb geprüft.

Jetzt war es unmöglich, eine wägbare Menge zu erhalten, qualitative Löthrohrreactionen zeigten aber unendliche Spuren von Blei an.

3) und 4) Nach längerer Ruhe der Leitung im Laboratorium, etwa einer mehrstündigen Zeit, wurden je 2 Mal 5 Liter Wasser entnommen und gleichzeitig auf Pb geprüft.

Es wurden völlig gleich 0,0003 g $PbSO^4$ erhalten = Pb : 0,000205 g.

1 Th. Blei ist demnach enthalten in 27,390000 Th. Wasser, 1 Milligramm Blei in 24,3 Litern Wasser.

5) 5 Liter von demselben Wasser wurden etwa $^1/_2$ — 1 Stunde gekocht, filtrirt und Filtrat wie Rückstand auf Blei geprüft.

Das Filtrat ergab keine Spur von Pb, dagegen der Rückstand, wie oben, wieder 0,0003 $PbSO^4$.

6) 5 Liter Wasser wurden aus einer schon länger im Gebrauche befindlichen Leitung eines Nachbarhauses entnommen und zwar sofort, ohne vorher etwas Wasser ablaufen zu lassen.

Es war nicht möglich, Blei quantitativ zu bestimmen, dagegen wurde es noch qualitativ, wie oben, erkannt.

7) 5 Liter Wasser aus dem Auditorium, woselbst die Leitung häufiger gebraucht wird, ergaben ebenfalls keine wägbaren Mengen Blei, jedoch qualitativ zeigten sich Spuren, ebenso geringste Mengen von Kupfer, jedenfalls vom Schlusshahn stammend.

8) Wasser aus einer Leipziger Haus-Leitung, Pumpbrunnen, sofort aus einer Bleiröhre entnommen, ergab bei 5 Liter Wasser nur qualitativ Blei und Kupfer.

9) Das Brunnenwasser zeigte folgende Bestandtheile in 100000 Th.:

Abdampfrückstand	Organ. Substanz	Salpetersäure	Chlor	Schwefelsäure	Kalk	Talkerde	Härte
72,0	2,40	6,48	10,40	8,00	12,30	3,6	17,3

Das Wasser wurde hierauf 12 Stunden in der Bleiröhre stehen gelassen, 3 Liter ergaben sodann 0,0005 Gramm PbS = 0,000432 Pb.

1 Th. Blei ist daher gelöst in 6,944400 Th. Wasser, 1 Milligramm Blei in 69 Litern Wasser.

Das Wasser besitzt eine völlig andere Mischung, ist reich an Salzen, namentlich an Nitraten, und zeigt die im bewohnten Boden vorkommenden Verunreinigungen sehr stark.

10) und 11) In 7 Liter Wasser wurden aus der Leitung zu Altenburg in Sachsen entnommen, dessen Wasser ein dem Kalkgebiete angehörendes härteres ist, ähnlich dem Jenaer Vorkommen. Die Hausleitung war noch ziemlich neu und wurden diese 14 Liter unmittelbar nacheinander in die Flaschen gebracht.

Beide Versuche ergaben je 0,0005 Gramm PbS = 0,000432 Pb.

1 Th. Blei ist gelöst in 16,203500 Th. Wasser, 1 Milligramm Blei in 162 Litern Wasser.

Diese letzten Versuche bestätigen sonach die hier in Jena erhaltenen Ergebnisse vollständig, ebenso stimmen auch die mit Wasser aus Leipzig erhaltenen in dem Beweise überein, dass die bei geschlossener Leitung aufgenommenen Mengen Blei von gar keiner Bedeutung sind und sicher ohne jeden Nachtheil genossen oder mit den Speisen aufgenommen und dann auch wieder abgegeben werden können.

Zufällig stand ein grosser Kochtopf zur Verfügung, welcher mehrere Jahre immer mit Wasser der Jenaer Leitung gefüllt und gekocht worden war; dabei hatte sich reichlich sog. Kesselstein angelagert. Der Topf war glasirt, die Glasur theilweise beschädigt, so dass es leicht möglich wurde, dass selbst verdünnte Säuren aus dieser etwas Blei aufnahmen. Frühere Versuche mit der hier verwendeten Glasur zeigten dieselbe als widerstandsfähig, selbst bei concentrirteren starken Säuren.

Der Kesselstein wurde mit reinster, stark verdünnter Salpetersäure gelöst, wobei sich viel organische Substanz abschied. Die Menge des gelösten Kesselsteins wurde durch vor- und nachheriges Wiegen des Topfes bestimmt und betrug 1320,0 Gramm.

Das Blei wurde als $PbSO^4$ bestimmt und 1,182 Gramm erhalten = 0,8073 Pb.

Der Kesselstein selbst hatte folgende Zusammensetzung:

$CaSO^4$	— 1,702
$CuCO^3$	— 89,276
$MgCO^3$	— 4,993
	95,971

Die berechneten Carbonate enthalten 41,771 CO^2, gefunden wurden 41,24. Das an 100 Fehlende ist Wasser, sowie organische Substanz und auch das bestimmte Blei.

Versuchsweise kann auch hier eine Uebertragung auf das verbrauchte Quellwasser stattfinden.

Das in Gebrauch genommene Quellwasser ergab bei der jetzt vorgenommenen Prüfung 35 Th. Abdampfrückstand für 100000 Th. Wasser; längere Zeit gekocht und filtrirt, gab das Filtrat nur noch 20 Th. Abdampfrückstand, demnach 15 Th. abgeschiedenen kohlensauren Kalk u. s. w. Rechnet man diese 15 Th. als Kesselstein, wahrscheinlich setzt sich aber dies nicht Alles ab, sondern wird ein nicht zu bestimmender Theil schwebend mit entfernt, so entsprechen die gelösten 1320 Gramm Kesselstein 8,800000 Gramm Wasser, welche 0,807 Gramm Blei abgeschieden hatten oder 1 Th. Blei in 10,904000 Th. Wasser.

1 Milligramm Blei in 109 Litern.

Somit stimmt diese annähernde Berechnung sehr gut zu den früheren Beobachtungen, d. h. sie ergiebt noch 10 Mal weniger Blei.

S. Steiner[1] untersuchte Wasser aus den Bleiröhren der Wasserleitung zu Budapest. Die Röhren waren schon 10 Jahre im Gebrauch und hatten eine Länge von 39 m. Das Wasser aus dem eisernen Strassenhydranten enthielt kein Blei, dasjenige der Hausleitung bei raschem Ausströmen und 8 Mal wiederholten Versuchen 0,085 Milligramm im Liter, d. h.

1 Th. Blei in 1,178500 Th. Wasser,
1 Milligramm Blei in 11,8 Litern Wasser.

Weitere Versuche von langsam auslaufendem Wasser ergaben im Liter 1,04 Milligramm Blei, im Rohr gestanden nach 24 Stunden 1,224, nach 48 Stunden 1,7, nach 7 Tagen 3,25, nach einem Monat sogar 4,7 Milligramm Blei im Liter.

Steiner giebt ferner an, dass nach Graham und Calvert als zulässige maximale Menge für unschädliches Trinkwasser 0,7 Milligramm im Liter anzunehmen sei, d. h.

1 Th. Blei für 143000 Th. Wasser,
1 Milligramm Blei in 1,43 Litern.

Die letzten hohen Zahlen von Steiner sind auffällig und bestätigen sich weder in den Versuchen von Reichardt, wie den französischen, mit Ausnahme des einen oben schon besprochenen Falles. Von anderswo ist darüber kein bestimmtes Urtheil zu fällen und wird zur Wiederholung der Versuche auffordern.

Die Ergebnisse der sämmtlichen hier besprochenen Versuche führen zu folgender Zusammenstellung:

1 Th. Blei wurde gelöst gefunden in

I.	917430	II.	0	Th.	Seinewasser	(Gautier 1877)
I.	1,162800	II.	2,083300	-	Vannewasser	
	220,590000			-	Moselwasser	(Ritter)
I.	769240	II.	909090	-	Seinewasser	(Gautier)
	1,000000			-	Dhuyswasser	

Bei dem 1. Versuche mit Seinewasser 1877 hatte das Wasser 12 Tage in neuen Bleiröhren gestanden, bei dem 2. 15 Stunden, das Vannewasser hatte bei 1 14 Tage in den Bleiröhren gestanden, bei 2 nur 14 Stunden. Die zweite folgende Reihe Versuche betrafen Wasser der Seine und Dhuys, welches 10 Tage in neuen Bleiröhren gestanden hatte. Alte Bleiröhren geben mehr ab. Das Wasser der Vanne enthielt dann nach 10tägiger Einwirkung 1 Th. Blei in 220590 Th.

1) Archiv für Hyg. — Pharmaceut. Centralhalle. 1885. S. 270.

Die in Jena neuerdings ausgeführten Versuche ergaben bei Jenaer Leitungswasser:

Die Bleiröhren waren 14 Tage mit Luft erfüllt und wurde dann erst Wasser durchgeleitet, sofort bestimmt und gefunden:

1) 1 Th. Blei auf 7,320700 Th. Wasser;

2) in den darauf folgenden 5 Litern Wasser konnte Blei nur qualitativ erkannt werden.

Nach mehrstündiger Ruhe der Leitung im Laboratorium wurde je 5 Liter Wasser entnommen und ergaben

3) 1 Th. Blei in 24,390000 Th. Wasser;

4) - - - - - - -

5) Nach dem Kochen des Wassers enthielt das Filtrat kein Blei mehr, der Niederschlag ergab dagegen die gleiche Menge, wie 3 und 4.

6) Wasser aus einer benachbarten Leitung gab keine bestimmbaren Mengen Blei, dagegen konnte es qualitativ noch erkannt werden.

7) Wasser aus der Leitung des Auditoriums entnommen, gab nur qualitativ Blei und etwas Kupfer.

8) Wasser von einem stark salzhaltigen Pumpbrunnen von Leipzig, welcher eine Hausleitung speiste und wo die Vertheilung im Hause mit Bleiröhren geschieht, enthielt nach 12 Stunden Ruhe:

1 Th. Blei in 6,944400 Th. Wasser.

9) Die sofortige Entnahme von demselben Wasser liess nur qualitativ Blei und etwas Kupfer erkennen.

Zwei gleichlaufende Versuche aus der Wasserleitung von Altenburg, Hausleitung, das Wasser enthielt reichlich kohlensauren Kalk gelöst, ergaben gleichlautend

10) und 11) 1 Th. Blei in 16,203500 Th. Wasser.

Oder 1 Milligramm Blei waren gelöst in Litern Wasser:

Nach Gautier	Seine	I.	9,2	Liter	II. 0
	Vanne	I.	11,6	-	II. 20,8
-	Ritter Moselwasser		220,6		
-	Gautier Seine	I.	7,7	alte Röhren.	
		II.	9,1	alte Röhren.	
	Dhuys		10,0	alte Röhren.	
	Vanne		2,2	- -	
-	Reichardt Jena	I.	73,3	Jenaer Leitung.	
		II.	0		
		III.	243.9		
		IV.	243,9		
		V.	0	(nach dem Kochen)	
		VI.	0		
		VII.	0		
		VIII.	0	Leipziger Pumpbrunnen.	
		IX.	69,4		
		X.	162,0		
		XI.	162,0		
-	Steiner		11,8	Leitung von Budapest.	

Wo hier angegeben ist 0, bedeutet es, dass das Blei nicht quantitativ ermittelt werden konnte, qualitativ war es meist noch möglich, wobei gleichzeitig häufig noch Kupfer gefunden wurde, jedenfalls herrührend von den messingenen Hähnen der Leitung.

Die Versuche bestätigen die Gefahrlosigkeit der Anwendung von Bleiröhren bei mit Quellwasser erfüllten Röhren; die schon oft hervorgehobene Vorsicht, die ersten Wassermengen wegzulassen, ist eine weitere Schutzmassregel. Bei dem Kochen des Wassers fällt das Blei mit den Carbonaten von Kalk u. s. w. vollständig nieder. *R.*

Vom Auslande.

Das Alkoholisiren des Weines vor der „Académie de médécine“ in Paris. — Auf eine Vertheidigung des Alkoholisirens des Weines durch Gallard antwortet Dujardin-Beaumetz durch einen scharfen Angriff auf das Verfahren. — Unter Anderem sagt er:

Das Verdünnen und Alkoholisiren ist eine Verfälschung und muss schon daher verboten werden. — Der Wein ist kein einfaches Gemisch, sondern eine lebendige Flüssigkeit; mit der Aenderung eines Bestandtheils ändert man das Ganze. — Dass wir heute nicht so wie vor 16 Jahren über diese Frage denken, kommt daher, dass inzwischen neue Thatsachen aufgedeckt sind. Man hat erkannt, dass mit dem Gehalte des Branntweins an höheren Alkoholen auch die Giftigkeit desselben steigt. Der aus Wein dargestellte Alkohol ist völlig verschwunden; der Kornbranntwein wird jetzt freilich besser rectificirt, aber diejenigen Sorten, welche gut gereinigt sind, sind theuer und selten.

Alle Krankenhausärzte stimmen darin überein, „die Trunksucht ist durch den Alkoholismus verdrängt“ und nicht dem Genuss allein von Alkohol ist dies zuzuschreiben, sondern hauptsächlich dem Alkoholisiren des Weines. Die überalkoholisirten Weine erzeugen die grösste Zahl der Alkoholiker. Es kann hier nicht die Frage über den Gebrauch von guten Alkoholen zum Alkoholisiren sein; diese sind zu theuer, als dass man damit verfälscht. — Der Zusatz von Alkohol zum Weine ist sicher zu erkennen; das städtische Laboratorium in Paris erkennt ihn täglich.

Die Maassregeln gegen das Alkoholisiren sind das Verbot selbst, die Erhöhung des Einfuhrzolles alkoholisirter Weine und die Einführung der schärfsten Controle über eingeführte Weine. Das Zuckern des Mostes wird jedoch empfohlen.

Die Akademie beschliesst Folgendes:

Vom Standpunkte der Hygiene aus betrachtet sie das Alkoholisiren der Weine, so wie es heute überall mit den Alkoholen der Industrie geschicht, für schädlich. Um jedoch gewissen Erfordernissen der Haltbarkeit und des Transportes gerecht zu werden, giebt sie einen Zuckerzusatz zum Moste zu, aber nur unter der Bedingung, dass krystallisirter Zucker dazu verwandt wird.

Dieselben Gründe veranlassen sie, einen Alkoholzusatz zum Bier, Cider und Birnwein als schädlich zu verwerfen. Die Akademie fordert die Regierung auf, die schärfsten Maassregeln gegen die Einfuhr von alkoholisirten Weinen zu ergreifen und alle eingeführten Weine durch zu errichtende Laboratorien controliren zu lassen.

In Anbetracht der Schädlichkeit von Branntweinen, die höhere Alkohole enthalten, fordert sie von den zur Liqueurfabrikation benutzten Alkoholen die absolute Reinheit. *Kr.*

C. Bücherschau.

Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel von Dr. A. F. W. Schimper, Professor der Botanik in Bonn. Mit 79 Holzschnitten. Jena, Verlag von Gustav Fischer. 1886. — Zu bemerken ist zunächst, dass der Titel des vorliegenden, 140 Seiten umfassenden Werkes dem Inhalte desselben nicht ganz entspricht, denn es werden, mit einziger Ausnahme des Honigs, nur Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche abgehandelt, und zwar: die Mahlprodukte und Stärkearten, der Kaffee

und seine Surrogate, Cacao, Thee, Tabak (Verf. schreibt Taback), Pfeffer, Piment, Gewürznelken, Paprika, Senfmehl, Safran, Zimmt, Vanille, Ingwer, und zuletzt noch Honig.

Eine Anleitung zu mikroskopischen Untersuchungen leitet das Buch ein, ein Anhang: Allgemeines über die Nahrungs- und Genussmittel, schliesst dasselbe. Beide, Einleitung wie Anhang, sind ziemlich kurz ausgefallen, letzterer wäre wohl besser ganz weggeblieben, denn Handelsnotizen wie die: „Der relative Consum (des Tabaks) ist in den Vereinigten Staaten, Holland und Belgien relativ am grössten, dann kommen u. s. w.“, oder: „Der Preis des Safrans ist sehr wechselnd, aber stets relativ sehr hoch“, oder endlich: „Honig wird in der ganzen Welt erzeugt“ würde Niemand vermissen.

Von jedem einzelnen Artikel werden zuerst die anatomischen Merkmale aufgeführt und die Beschreibung durch Holzschnitte, die zwar an Schönheit die Möller'schen (in seinem ausgezeichneten Werke: „Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche“) bei Weitem nicht erreichen, aber durchschnittlich vollkommen genügen, unterstützt; dann folgt die Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung und zuletzt der Nachweis der Verfälschungen.

Wenn man zur Beurtheilung des vorliegenden Buches nicht den Maassstab anderer ähnlicher Werke, wie z. B. des schon erwähnten von Möller, anlegt, so darf man wohl sagen, dass der Verf. den mit der Herausgabe seines Werkes verbundenen Zweck, den er in dem Satze zusammenfasst: „Ich habe während zwei Wintersemester praktische Untersuchungen in der Mikroskopie der Nahrungsmittel geleitet und habe mich in diesem Buche bemüht, alle Fragen, die mir vorgelegt wurden, im Voraus zu beantworten, überhaupt alle Schwierigkeiten möglichst zu schlichten“ — erreicht hat. Dass aber auf Grund der vorliegenden Anleitung auch ein sachverständiges Gutachten über den Werth eines Nahrungs- oder Genussmittels abgegeben werden könnte, dürfte zu bezweifeln sein. Wenn der Verf. der sogenannten Nahrungsmittelchemie in seinem Werke keinen grösseren Platz einräumen wollte oder konnte, als es thatsächlich geschehen, so musste er wenigstens an den betreffenden Stellen viel eindringlicher die Wichtigkeit und Nothwendigkeit einer nebenhergehenden chemischen Untersuchung betonen. Es sei in dieser Hinsicht nur auf die Artikel Cacao, Pfeffer und Honig hingewiesen; was bei letzterem über den Nachweis von „Stärke“, „ungelöst gebliebenem Zuckerzusatz“ und den „winzigen Krystallen der Glycose, die nach dem Zerstossen zu unregelmässigen Körnern verbunden bleiben“ vorgeführt wird, ist, gelinde ausgedrückt, ganz werthlos.

Das Werk ist stellenweise merkwürdig schwerfällig stilisirt; ein paar Proben davon, ausser den vorstehend schon gebrachten, mögen hier noch Platz finden. Seite IV: „Alle Nahrungs- und Genussmittel sind nicht mit gleicher Ausführlichkeit behandelt.“ Seite 2: „Am meisten zu empfehlen ist derjenige (Zeichenapparat) mit zwei Prismen, welchem eine detaillirte Gebrauchsanweisung, trotz welcher man allerdings im Anfang etwas Geduld haben werden muss, beigegeben ist.“ Ferner: „Wer auf Gas verfügt, wird sich einen Kautschukschlauch, eine Bunsen'sche Lampe, Gestell und Drahtnetze zum Erwärmen der Objecte verschaffen; in Ermangelung des Gas kann man sich mit einer Spirituslampe begnügen.“ Seite 121 (es ist hier von der Cultur der Getreidearten die Rede): „Unter Hinweis auf die diesbezüglichen genaueren Ausführungen in Hanausek's Werke, mögen, nach diesem Autor, einige diesbezüglichen Daten hier in Kürze mitgetheilt werden.“

Druck und Ausstattung des Werkes sind lobenswerth; dasselbe wird sich trotz einiger kleiner Mängel als ein brauchbares Hülfsmittel bei mikroskopischen Untersuchungen der Nahrungs- und Genussmittel erweisen.

Dresden. *G. Hofmann.*

Die Chemie in ihrer Gesammtheit bis zur Gegenwart und die chemische Technologie der Neuzeit. Bearbeitet nach eigenem System unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte. Herausgegeben von Dr. Adolf Kleyer. Mit zahlreichen Illustrationen. Stuttgart. Verlag von Julius Maier. 1886. — Vorbenanntes Werk soll einen Theil der von A. Kleyer herausgegebenen „Mathematisch - technisch - naturwissenschaftlichen Encyklopädie“ bilden und in den vier Abtheilungen: Elementar- oder Experimental-Chemie; Allgemeine oder theoretische und rechnende (Stöchiometrie) Chemie und endlich Specielle Chemie und Chemische Technologie das Gesammtgebiet der Chemie und die wichtigsten Capitel der chemischen Technologie behandeln und in einzelnen, schnell aufeinanderfolgenden Heften von je 1 Bogen Stärke zum Preise von 0,25 Mk. erscheinen. Das Material der einzelnen Abtheilungen wird in Fragen und Antworten abgehandelt und durch eine Reihe von Experimenten, speciellen Erklärungen und sehr zahlreichen Illustrationen näher erläutert.

Wie aus den vorliegenden drei ersten Heften resp. aus der Ausführung derselben hervorgeht, sucht der Herausgeber die Leser und Käufer des Werkes wohl nicht in Fachkreisen, sondern bei jenem Theile des grösseren Publikums, welches das Bedürfniss fühlt, sich durch Privatstudium eine allgemeinere, naturwissenschaftliche Ausbildung und speciell einen gewissen Ueberblick auf dem Gebiete der Chemie zu verschaffen. Dazu mag das Werk auch wohl geeignet sein, jedoch möchte ich dem Herausgeber vorschlagen, etwas Abwechselung in die monotone und dadurch ermüdende Fassung der Fragen und Antworten zu bringen. Wer hält z. B. auf die Dauer es aus, ein Dutzend Fragen mit folgenden Worten beginnen zu sehen: „Durch welches Experiment kann man zeigen, dass . . .“ und dann die stereotype Antwort zu finden: „Man kann durch folgendes Experiment zeigen, dass . . .“ oder aber ein anderes Dutzend Fragen und Antworten so construirt zu lesen: „Worin besteht der chemische Vorgang bei dem Experiment (Nr.) . .“ und nun die Antwort: „Der chemische Vorgang bei dem Experiment (Nr.) besteht darin, dass . .“ ?! Der phlegmatische Leser wird einschlafen, der nervös angelegte muss den Mentholstift zur Hand haben.

Da, wie gesagt, das Werk für Fachkreise wohl nicht bestimmt ist, so erscheint ein näheres Eingehen auf den Inhalt der Hefte an diesem Orte nicht nothwendig.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Die Pyridinbasen in der chemischen Litteratur. Von Dr. Adolf Hesekiel. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss. 1886. — Es war gewiss kein unglücklicher Gedanke, welcher den Verfasser bewog, die jetzt in so hohem Grade das Interesse der Chemiker in Anspruch nehmenden Pyridinbasen in einer erschöpfenden Monographie zu behandeln. Dieselbe giebt auf ca. 130 Seiten in Gestalt knapper, historisch geordneter Referate eine Uebersicht über die bis zum März dieses Jahres in der chemischen Litteratur veröffentlichten Arbeiten auf dem Gebiete besagter Basen. Ein ausführliches Autoren- und Sachregister erleichtern das Zurechtfinden in dem Werke, welches denen bestens empfohlen sei, welche sich mit dem Studium irgend welcher dahin gehörigen Körper näher beschäftigen wollen.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Druckfehlerberichtigung.

Seite 706, Zeile 13 und 14 von oben muss es heissen: Exobasidium, Fumago statt Exoborsidium, Fumego, und Zeile 19: Schleimfäden statt Schleimflechten.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 19. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Die Milchsaft- bez. Gummiharzbehälter der Asa foetida, Ammoniacum und Galbanum liefernden Pflanzen.

Von A. Tschirch in Berlin.

Von allen inneren Organen der Pflanze besitzen ohne Zweifel die Sekretbehälter das grösste pharmakognostische Interesse, sind doch vorwiegend in ihnen die s. g. „wirksamen Bestandtheile“ der Medizinalpflanzen enthalten. In Sekretbehältern findet sich das Lactucarium, das Opium und die Aloë, finden sich die Harze und ätherischen Oele, Schleime und Gummiharze abgelagert, und die Fälle sind verhältnissmässig selten, wo Stoffe, die in hervorragender Weise die arzneiliche Wirksamkeit einer Pflanze bedingen, nicht in besonderen, auch anatomisch distinkten, Zellen, Zellgruppen oder Intercellulargängen abgelagert sind, wie dies z. B. bei den Chinarinden und den Strychnossamen, der Sabadilla und dem Colchicum der Fall ist. Ueberhaupt sind es die stickstoffreichen Alkaloïde, die verhältnissmässig am häufigsten ausserhalb von eigentlichen Sekretzellen, scheinbar alle Zellen des Gewebes erfüllend, vorkommen. Doch sind die Untersuchungen gerade über diesen Punkt in Folge der wenig duktilen Untersuchungsmethoden und der Schwierigkeit der Beschaffung von entwicklungsgeschichtlich brauchbaren Materiales noch zu wenig abschliessend, als dass sich schon jetzt mit Bestimmtheit etwas darüber sagen liesse. Wenn unsere mikrochemischen Reactionsmethoden weiter vervollkommnet sein werden, dürfte auch hierüber sich Genaueres feststellen lassen.

Der Umstand, dass arzneilich wirksame Stoffe meist in besonderen Sekretbehältern in der Pflanze vorkommen, ist übrigens ein rein zufälliger, denn zwischen der arzneilichen Wirksamkeit eines Stoffes für den thierischen Körper und der Bedeutung desselben für

den Organismus der Pflanze besteht natürlich nicht der mindeste Zusammenhang. Dennoch erscheint es immerhin auffallend, dass gerade die Stoffe, welche die Pflanze, als nicht weiter brauchbar, in besonderen Behältern ablagert und die wir deshalb Sekrete nennen, für den Menschen eine so hohe Bedeutung besitzen, dass er gerade dieser Auswurfsstoffe wegen. sich oft der Mühe unterzieht, die betreffenden Pflanzen in Cultur zu nehmen.

Ob diese Stoffe, die Sekrete, wirklich in allen Fällen nichts anderes als Auswurfsstoffe sind, d. h. für den Organismus der Pflanze nicht die geringste ernährungsphysiologische Rolle spielen, ist noch nicht sicher ausgemacht. Einige derselben, wie beispielsweise die Harze und ätherischen Oele (sowie das Calciumoxalat), treten, einmal secernirt, nicht mehr in den Kreislauf der Stoffe zurück, das kann als ausgemacht gelten; von anderen, wie den Gummiharzen und Schleimen, dürfte dasselbe gelten, von den Milchsäften jedoch ist man jetzt wohl berechtigt anzunehmen, dass wenigstens ein Theil der in ihnen enthaltenen Stoffe (die Stärke und wohl auch die stickstoffhaltigen Bestandtheile) wieder der Pflanze zu gute kommt. Diese Milchsäfte spielen also, wenigstens zum Theil, auch eine ernährungsphysiologische Rolle und ihre Behälter sind nicht nur Sekretspeicher, sondern auch leitende Organe.[1]

Bei dieser Lage der Sache tritt die Frage in den Vordergrund, ob denn nicht vielleicht den Stoffen, die nicht wieder in den Kreislauf der Stoffe zurücktreten, in Bezug auf die Pflanze eine andere als eine ernährungsphysiologische, also vielleicht eine biologische Funktion zukomme und wir werden in der That später sehen, dass dies in gewisser Beziehung wenigstens wahrscheinlich gemacht werden kann.[2]

In dem vorliegenden Aufsatze werde ich auf diese mehr physiologischen Fragen nur vorübergehend zu sprechen kommen. Ich kann dieselben hier nur streifen, da die Aufgabe, welche ich mir gestellt, eine andere, rein anatomische ist. Mir lag daran, die Frage zu beantworten: „Wie sind die Sekretbehälter, in denen die drei wichtigen Gummiharze, die Asa foetida, das

---

1) Vergl. auch Haberland, Physiologische Pflanzenanatomie, S. 225.

2) Bezüglich des Calciumoxalates ist die Ansicht weit verbreitet, dass die Bildung und Ablagerung dieses Körpers in Krystallform aufzufassen sei als eine Eliminirung der für den Stoffwechsel (vielleicht) unbrauchbaren oder gar schädlichen Oxalsäure.

Ammoniacum und das Galbanum in der Pflanze vorkommen, beschaffen und wie sind sie angeordnet?“ Diese Frage musste zuerst in jeder Beziehung gelöst sein, bevor ich an die zweite nach der physiologischen bez. biologischen Bedeutung der in ihnen enthaltenen Sekrete gehen konnte.

In den „Grundlagen der Pharmakognosie“ habe ich im Hinblick auf die hohe Wichtigkeit der Sekretbehälter, speciell für den Pharmakognosten, den Versuch gemacht, sämmtliche Sekretbehälter der Pflanze zu klassificiren, die einzelnen Gruppen in ihren anatomischen Eigenthümlichkeiten zu charakterisiren und die Merkmale derselben so scharf zu definiren, dass es möglich ist, jeden Sekretbehälter, wo sich derselbe auch finden möge, einer dieser Gruppen zuzutheilen. Ich konnte bei dieser Arbeit zunächst auf frühere Publikationen zurückgreifen, die zerstreut in einzelnen Fachzeitschriften über viele Einzelheiten wichtige Daten beibringen und war nur da und dort genöthigt, durch eigene Untersuchungen die Lücken auszufüllen. Eine dieser Lücken, die mir bei der Kürze der Zeit damals auszufüllen nicht möglich war, betrifft die Sekretbehälter der persischen Umbelliferen. Ich will nun an dieser Stelle versuchen, das Versäumte nachzuholen.

Die Umbelliferen sind bekanntlich eine ausserordentlich öl- und harzreiche Familie. Sowohl in den Wurzeln wie in Stamm und Blatt und (vornehmlich) in den Früchten finden sich Stoffe aus der Gruppe der ätherischen Oele.

Soweit wir die Behälter dieser Oele bez. Balsame bei den Umbelliferen kennen, sind dieselben stets schizogener Natur, d. h. es sind intercellulare Sekretbehälter, die durch Auseinanderweichen aneinander grenzender Zellen und nachträgliche Theilungen in der, den so entstandenen Intercellularraum unmittelbar begrenzenden, Zellreihe entstanden sind.[1] Eine Reihe von anato-

1) Meyen, Ueber die Sekretionsorgane der Pflanzen. Berlin 1837. S. 18. Jochmann, De umbelliferarum structura et evolutione nonnulla. Berlin 1854, p. 20.

Trécul in Comptes rend. LXIII (1866), p. 154 und 201, und Trécul, des vaisseaux propres dans les ombellifères Ann. Scienc. nat. 5 Ser. V (1866) p. 275.

N. I. C. Müller, Untersuchungen über die Vertheilung der Harze, ätherischen Oele, Gummi und Gummiharze und die Stellung der Sekretionsbehälter im Pflanzenkörper. Pringsh. Jahrb. V (1866/67), S. 412 u. flgd.

A. B. Frank, Ueber die Entstehung der Intercellularräume der Pflanzen. Habilitationsschrift. Leipzig 1867. S. 22.

mischen und entwicklungsgeschichtlichen Arbeiten, die z. Th. schon in frühere Jahre zurückdatiren, lassen keinen Zweifel darüber aufkommen, dass dies bez. der Wurzeln sicher der Fall ist, neuerdings ist dies auch für die Oelbehälter der Früchte ausser Zweifel gesetzt worden [1] und ich selbst habe mich gelegentlich vorstehender Arbeit davon überzeugt, dass dies richtig ist. Es war daher vorauszusehen, dass auch die Wurzeln und Stengel der persischen Umbelliferen davon keine Ausnahme machen würden [2] und thatsächlich hat denn auch die Untersuchung die Vermuthung bestätigt: die Behälter der persischen Gummiharze sind gleichfalls schizogenen Ursprungs und unterscheiden sich bez. ihres anatomischen Baues in keinem wesentlichen Punkte von den Behältern der bereits untersuchten Umbelliferen, nur sind sie ausserordentlich lange Schläuche und führen nicht Oel bez. Balsam, sondern Milchsaft, übertreffen an Zahl alle bekannten Fälle, sind im Querschnitt nach bestimmten Regeln orientirt und vollständig von dem eigenartigen Sekrete erfüllt. —

Um die einzelnen Pflanzen in ihren Eigenthümlichkeiten besser hervortreten lassen zu können, seien dieselben der Reihe nach besprochen.

Folgendes Material stand mir zur Verfügung:

Dorema.

1) Herbarmaterial.[3]

Dorema (4) Kislewar, Herb. ind. or. Hook. fil. et Thoms. (leg. Thomson). **(1)**

Van Tieghem, Mémoire sur les canaux sécréteurs des plantes, Annal. scienc. nat. 5 Ser. (1872), XVI, p. 141.

Alles, was über die Sekretionsorgane der Vegetationsorgane der Umbelliferen bis 1877 bekannt war, hat De Bary unter Hinzufügung eigener Beobachtungen zusammengestellt in seiner Vergl. Anatomie S. 463.

1) Bartsch, Beiträge zur Anatomie und Entwicklungsgeschichte der Umbelliferenfrüchte. Dissertation. Breslau 1882.

Lange, Ueber die Entwicklung der Oelbehälter bei den Umbelliferen. Königsberg 1884.

2) In mehreren der obigen Arbeiten finden sich auch schon zerstreute Notizen hierüber.

3) Das Herbarmaterial verdanke ich dem Königl. Herbarium in Berlin, dessen Direktor, Prof. Eichler, mir dasselbe gütigst unbeschränkt zur Verfügung stellte.

Dorema glabrum Fisch. et Mey. (F. racemifera Szow.), Nakitschiwan (leg. Szowitz). (2)

Dorema Aucheri Boiss. Kuh Eschker 9000′ Luristan (Hausskneoht, iter orientale). (3)

D. Aucheri Boiss. in faucibus alpis Kuh-Daëna (Th. Kotschy. Pl. pers. austr.). (4)

Dorema (3) Thibet occ. und Kaschmir. Herb. ind. or. Hook. fil. et Thoms. (leg. Thomson). (5)

2) Material in Stücken.

a. Ein grosses, mit „Dorema Ammoniacum" bezeichnetes, harzdurchtränktes Stück eines Wurzelkopfes. Nach dem Fragment zu schliessen, muss die Wurzel (von der das Stück etwa ein Drittel darstellt) oben wenigstens 1 dcm im Durchmesser gemessen haben. (6)

b. Mehrere 3 cm dicke Stengelstücke mit daran ansitzenden grossen Gummiharzklumpen aus meiner Sammlung. (7)

c. Aus der Droge von Gehe ausgelesene Stengelstücke. (7 *a*)

Ferula.

1) Herbarmaterial.

Ferula Jaeschkeana Vatke, Himalaya Botany Pass 14—15000′ (leg. Jäschke). (8)

Ferula abyssinica Hochst., in montibus districtus Djeladjeranne. (Schimperi iter abyssinicum). (9)

Ferula ovina Boiss. in montibus Sakawa 9000′, Luristan, Kurdistan (C. Hausskneoht, iter orientale). (10)

Ferula ovina Boiss. prope Persepolis (Th. Kotschy, Pl. pers. austr.) (11)

Ferula orientalis. (12)

Ferula tingitana. (13)

Ferula Szowitsiana, Pers. boreal. Armenia Nakitschiwan, Aderbudschan (leg. Szowits.) (14)

2) Frisches Material.

Grosse, mehrere cm dicke, vielfach verzweigte Wurzel von Ferula tingitana, durch die Güte des Herrn M. Leichtlin, des einsichtsvollen Cultivateurs der Umbelliferen, in Baden-Baden erhalten. Einer der Wurzelzweige mass 4,5 cm im Durchmesser. (15)

Ferner frische Schäfte und Blätter von:

Scorodosma foetidum, (16)

Ferula alliacea, (17)

Dorema asa foetida und einer Pflanze bez. „spec. aus Afghanistan“; (18)

alle vier aus dem Garten des Herrn Leichtlin.

Aus der gleichen Quelle erhielt ich auch drei schöne frische Sumbulwurzeln. (19)

3) Trockenes Material in Stücken.

a. Ein Schaftstück von 3,5 cm Dicke mit Resten der Blattscheiden, an vielen Stellen mit äusserlich anhaftenden Gummiharzklumpen besetzt, bez. Ferula galbaniflua Buhse from Mr. Eck. 6 Febr. 1864. The gum resin when heated has a true Galbanum smell. **(20)**

b. Mehrere aus Galbanum ausgelesene Wurzel- und Stengelreste. **(21)**

c. Intactes Wurzelstück der Narthex Asa foetida, 8 mm im Durchmesser, mit dem Vermerk: „Abstammung zuverlässig, Flückiger“. (22)

d. Aus gewöhnlicher Asa foetida ausgelesene dünne Wurzel-Querscheiben, Breite bis 2 cm, Dicke bis 3 mm (wohlerhalten). **(23)**

e. Aus Hing Asa ausgelesene dünne Fragmente von Wurzelquerscheiben. **(24)**

a bis e verdanke ich der Güte des Herrn Prof. Flückiger, der, wie immer, mit grösster Freundlichkeit mir sein Material zur Verfügung stellte.

Gegen Schluss der Arbeit erhielt ich durch die Güte des Herrn Dr. Otto Kuntze Blätter und Schaftabschnitte von Ferula Narthex Boiss. (Narthex Asa foetida Folc.), im Mai d. J. in den Gebirgen bei Askabad in Turkmenien gesammelt **(25)** und Blätter und Schaftabschnitte der im Petersburger Garten cultivirten Scorodosma asa foetida Bunge, **(26)** sowie vom botanischen Museum in Berlin einen Inflorescenzstiel von Opoponax orientale. **(27)**

I. Asapflanzen.

Wir wissen, dass Asa foetida in folgender Weise gesammelt wird.[1] „Wenn die Blätter der in Persien und Afghanistan einheimischen Asantpflanzen, Ferula Scorodosma Bentham et Hooker (Scorodosma foetidum Bunge, Ferula Asa foetida L.), Ferula Nar-

1) Flückiger hat die Berichte der Reisenden Bontius, Kämpfer, Haussknecht, Bellew in seiner Pharmakognosie des Pflanzenreiches II (1883), S. 46 zu einer ansprechenden Schilderung verarbeitet, der ich im Nachfolgenden folgen werde.

thex Boissier (Narthex Asa foetida Falconer) und andere ungefähr Mitte April zu welken beginnen, lockern Hirten der Gegenden, wo die Pflanzen am meisten vorkommen, den Boden rings um den oberen Theil der Wurzel, legen sie z. Th. bloss, häufen aber rings um dieselbe die abgeschnittenen Blätter und Stengel und andere Pflanzen auf. Dieses durch Steine festgehaltene Dach schirmt die Wurzel vor Wind und Sonne, bis die Asantsammler Ende Mai sie wieder entblössen. Sie schneiden alsdann von dem mit einem dichten Schopfe von Blattresten versehenen Wurzelkopfe eine dünne Scheibe weg und kratzen die auf der Wundfläche angesammelte dünne Milch fort. Man bedeckt dann die Wurzel wieder sorgfältig, lässt ihr einige Tage Ruhe und schneidet sie dann noch zweimal in gleicher Weise an. Nachdem sie nun abermals 8—10 Tage unberührt geblieben, liefert sie 2—3 Monate hindurch einen dickeren Milchsaft." Dieser bildet die gute Asa.

In Afghanistan trägt man (nach Bellew's Angaben) keine Querscheiben ab, sondern bringt nur Einschnitte am oberen Theile der Wurzel an.

Demnach musste in erster Linie der Bau der Wurzel bei den Ferulaarten interessiren.

Durchschneidet man eine frische Wurzel von Ferula tingitana[1] (**13**)[2] in der Querrichtung, so quillt sofort eine gewaltige Masse weissen Milchsaftes hervor. Besonders die Rinde ist es, die ihn sehr reichlich ausströmen lässt, doch ist seine Menge so gewaltig, dass er sich auch schnell über den centralen Theil verbreitet und bald die ganze Querschnittfläche überzieht. Ueber Nacht erhärtet er zu einer grauweissen Masse.

Schon aus diesem makroskopischen Befunde ergiebt sich, dass die Milchsaftschläuche in der Rinde zu suchen sind, dass sie sehr lang und sehr inhaltsreich sein müssen.

Das ist denn in der That auch der Fall..

---

1) Diese Pflanze ist zwar keine eigentliche Asapflanze, sondern liefert (nach Pereira und Lindley) das s. g. afrikanische oder marokkanische Ammoniacum, allein einmal war es die einzige frische Wurzel einer Ferulaart, die mir zu Gebote stand, und dann stimmt ihr Bau, wie wir weiter unten sehen werden, mit dem der Wurzeln der eigentlichen Asapflanzen überein, so dass sie sehr wohl der Betrachtung zu Grunde gelegt werden konnte.

2) Die in Klammer beigesetzten fettgedruckten Zahlen beziehen sich auf die Tabelle des Untersuchungsmaterials S. 820—822.



Der mittlere Theil der Wurzel wird von dem Holztheile des centralen Bündels gebildet (Fig. 1). Derselbe besteht aus, von der Mitte an strahlig angeordneten, Gefässgruppen und dünnwandigem Holzparenchym und wird in radialer Richtung von ein- bis dreireihigen Markstrahlen durchzogen, die mehr oder weniger tief einsetzend, am Centrum oder nahe beim Centrum beginnen und durch das Cambium hindurch sich in die Rinde (als Rindenstrahlen) fortsetzen. Bei älteren Wurzeln markiren sich die jährlichen Zuwachszonen deutlich und der Holzkörper bekommt ein gezontes Aussehen.

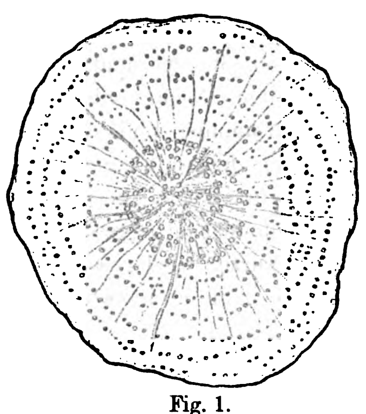


Fig. 1.
Querschnitt durch einen Wurzelast von Ferula tingitana. (15) Lupenbild.

Rings um das centrale Holzbündel verläuft eine breite, mehrzellige, in lebhaftester Theilung begriffene Cambiumzone (Fig. 2). Die Theilungen gehen in ihr so schnell vor sich, dass die Wurzel in verhältnissmässig kurzer Zeit eine erhebliche Dicke erreicht.

Die Rinde ist sehr breit. Sie übertrifft an radialem Durchmesser den Holzkörper und bildet daher die Hauptmasse der Wurzel. Sie wird gebildet von den Phloemelementen und dünnwandigem Parenchym. In ihr liegen auch die grossen Sekretbehälter, die Milchsaftschläuche (Fig. 2 *M*).

Diese Milchsaftschläuche sind nicht regellos vertheilt, sondern stehen in concentrischen Kreisen, meist in einer Reihe, seltener zu zweien. Diese concentrischen Kreise sind namentlich in den inneren Theilen der Rinde sehr scharf und deutlich sichtbar, und erhält dadurch das Lupenbild ein besonders nach Innen zu scharf gezontes Aussehen (Fig. 1). Gegen den Kork zu werden die Kreise undeutlicher, das nachträgliche Dickenwachsthum hat sie zersprengt und neue Schläuche sind zwischen den alten nicht entstanden. So kommt es denn, dass, namentlich in den äussersten Partien, concentrische Kreise deutlich nicht mehr wahrgenommen werden können: die Milchschläuche liegen scheinbar gänzlich regellos vertheilt, doch lassen sich die zu einem Kreise gehörigen mit einiger Mühe noch zusammenstellen. Aber auch in den inneren Partien verlaufen die-

selben nicht immer in der Form in sich geschlossener concentrischer Kreise. Besonders dort, wo das Dickenwachsthum ein ungleichmässiges

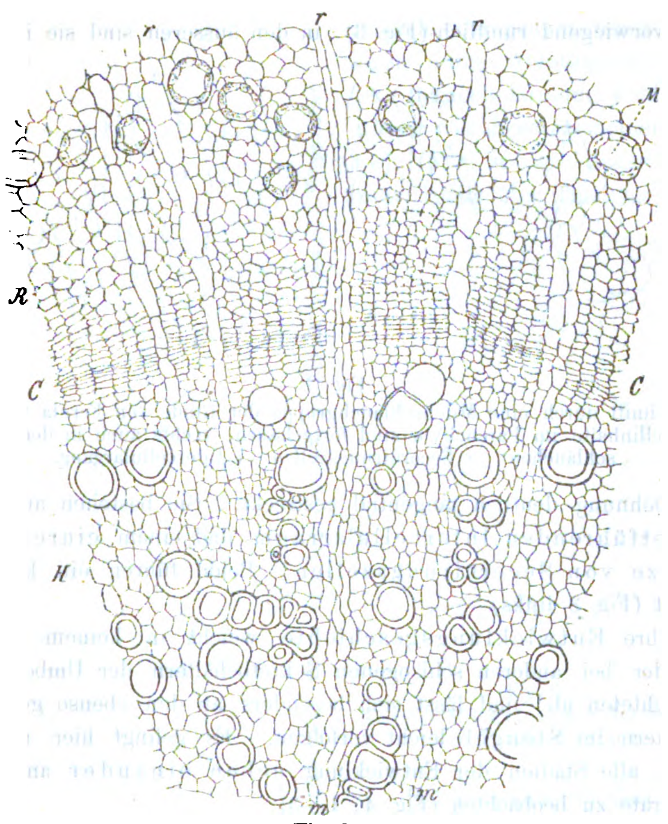


Fig. 2.
Querschnitt durch die äussere Holz- und innere Rinden-Partie einer Wurzel von Ferula tingitana. (15)
H Holztheil. *C* Cambium. *R* Rinde. *r* Rindenstrahlen. *m* Markstrahlen.

war, finden wir nur ein-, zwei- oder dreiseitig um den Holzkern gelegte Reihen (Fig. 1).

Die Weite der Milchschläuche ist erheblich (Fig. 3). Die inneren sind etwa so weit, wie die grösseren Gefässe (67—100 Mikromillimeter, μ) [1], die äusseren, älteren noch erheblich weiter (bis 170 und 200 μ), so dass sie, wenn man den Schnitt gegen das Licht

1) Wo im Folgenden der Durchmesser der Milchschläuche angegeben ist, ist stets der grösste Durchmesser gemeint (1 Mikromillimeter = $^1/_{1000}$ mm).

hält, schon mit blossem Auge leicht als feine Pünktchen wahrgenommen werden können.

In den inneren Partien der Rinde erscheinen sie rundlich oder doch vorwiegend rundlich (Fig. 3), in den äusseren sind sie in Folge

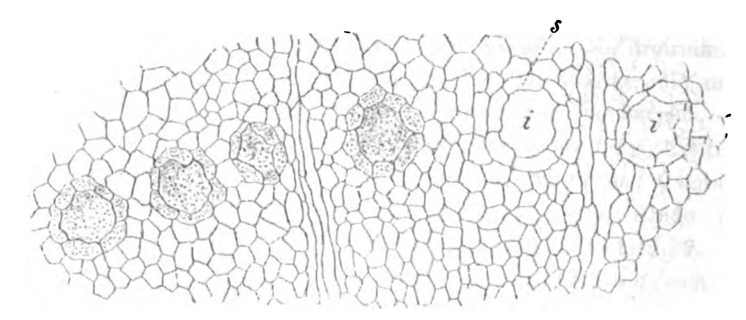


Fig. 3.
Querschnitt durch eine Milchschlauchgruppe der Rinde von Ferula tingitana (die Zellinhalte im Parenchym sind fortgelassen, rechts auch in den Milchschläuchen). *s* Secernirungszellen. *i* Intercellulargang.

von Dehnung deutlich tangential gestreckt. Sie bestehen aus dem sekretführenden Intercellularraum und einem einreihigen Kranze von Secernirungszellen. Beide führen ein körniges Sekret (Fig. 3 links).

Ihre Entwicklungsgeschichte weicht in keinem Punkte von der bei anderen schizogenen Sekretbehältern der Umbelliferen beobachteten ab[1] und lässt sich besonders an den ebenso gebauten Behältern im Stengel leicht verfolgen. Es gelingt hier nämlich leicht, alle Stadien der Entwicklung neben einander an einem Präparate zu beobachten (Fig. 4, 1—3).

Mehrere aneinander stossende Zellen weichen an der gemeinsamen Berührungsseite auseinander. Hierdurch entsteht ein Intercellularraum (Fig. 4, 1), der sich mit fortschreitender Entwicklung immer mehr erweitert (Fig. 4, 2 und 3). Die ihn begrenzenden Zellen theilen sich durch radiale Wände in der Längs- und Querrichtung in je zwei oder mehr kleinere Zellen, die nicht weiter sich vergrössern, in denen sogar da und dort auch tangentiale Theilungswände noch auftreten (Fig. 4, 1. 2 und 3).

In der Wurzel sind tangentiale Wände fast niemals zu beobachten, auch die radialen treten nur spärlich auf, so dass hier auf

1) Vergl. die oben angegebenen Arbeiten.

3

2

1

Fig. 4.
Entwicklungsgeschichte eines Milchkanals aus dem Stengel von Ferula tingitana. Vergr. 350.

dem Querschnitte die Secernirungszellen oftmals noch die gleiche Grösse und Gestalt wie das umgebende Parenchym besitzen, ja sogar durch Ausstülpung gegen den Intercellularraum wohl noch grösser wie diese erscheinen (Fig. 4 *a*). Nur in der Längsrichtung treten auch hier Theilungen ein.

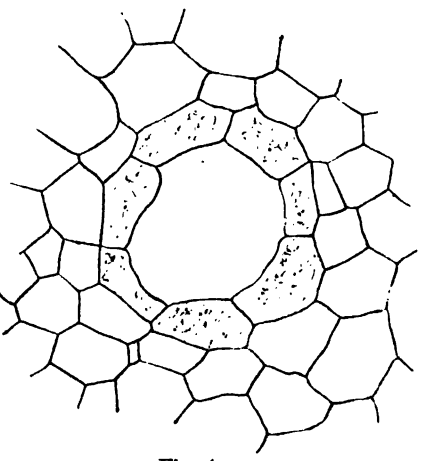


Fig. 4 *a*.
Aelterer Milchkanal aus der Wurzel von Ferula tingitana.

Der Längsschnitt lässt ferner erkennen, dass die Sekretbehälter ausserordentlich lange Kanäle sind, die mehr oder weniger gewunden durch die Wurzel verlaufen. (Fig. 5).

Diese erhebliche Länge der Kanäle sowie ihre Weite ist in erster Linie der Grund, warum beim Anschneiden der Milchsaft in so grossen Massen austritt — in zweiter Linie kommt dabei in Betracht, dass sie von dem Sekrete

gänzlich erfüllt sind. In der That tritt denn auch bei der geringsten mechanischen Verletzung der Wurzel ein dicker Tropfen Milchsaft aus. Wenn nun gar, wie dies bei der Gewinnung der Asa foetida der Fall ist, ganze Querscheiben von der Wurzel abgetragen werden, so ist es erklärlich, dass eine einzige dieser gewaltigen Wurzeln ein ganz beträchtliches Quantum von Milchsaft zu liefern im Stande ist (bis 1 Kilo).

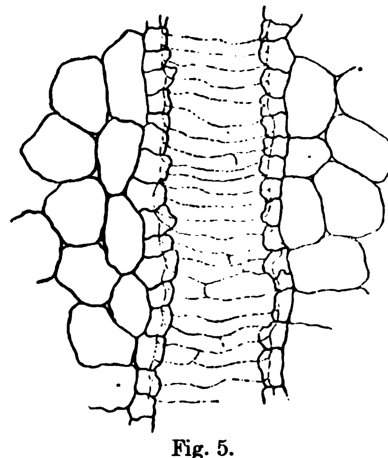


Fig. 5.
Längsschnitt durch einen Milchkanal von Ferula tingitana (Wurzel).

Nachdem an dieser frisch vorliegenden Wurzel einer verwandten Ferulaart die allgemeinen Verhältnisse festgestellt waren, boten die übrigen von in getrocknetem Zustande und in Form von kleinen Fragmenten vorhandenen Stücke keine Schwierigkeiten mehr.

Die Wurzel von Narthex asa foetida (22) stimmt im Bau im Allgemeinen mit der oben beschriebenen Wurzel überein (Fig. 6). Auch hier liegen die Sekretbehälter in concentrischen Kreisen, die nach Aussen zu undeutlicher werden. Ihr Bau ist der gleiche (Fig. 7). Bei der kleinen Wurzel, die mir zu Gebote stand, betrug ihre Weite im Maximum 100 μ. Die Siebbündel sind bei der trockenen Wurzel stark collabirt. Bei der vorliegenden Probe war Neigung zur Markbildung wahrnehmbar.

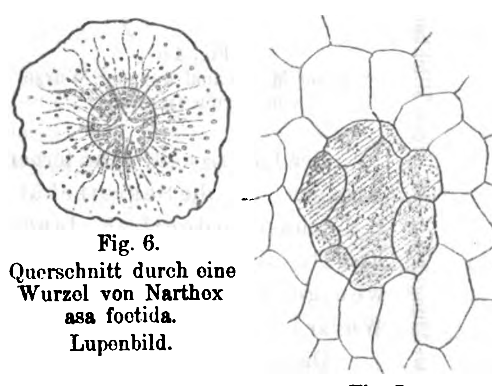


Fig. 6.
Querschnitt durch eine Wurzel von Narthex asa foetida.
Lupenbild.

Fig. 7.
Querschnitt durch einen Milchschlauch von Narthex asa foetida.

Die aus gewöhnlicher Asa ausgelesenen Wurzelstücke, (23) die meist aus dünnen Querscheiben bestanden,

erwiesen sich als Bruchstücke viel älterer und stärkerer Wurzeln. Der centrale Holzkörper war stark, sehr gefässreich und arm an Holzparenchym. Die Markstrahlen zwängen sich zwischen beiden hindurch. Die ausserordentlich zerrissene Rinde ist reich an collabirten Siebelementen. Die concentrische Anordnung der Milchschläuche war in Folge der Zerreissung wenig deutlich zu verfolgen, nichtsdestoweniger trat sie doch bei genauerem Zusehen, besonders in der Innenrinde, klar und prägnant hervor. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass diese Anordnung eine für diese ganze Abtheilung charakteristische ist, doch scheint es, als ob sie in den älteren Wurzeln viel weniger deutlich hervortritt als in jüngeren. Nachträgliche Verschiebungen mögen wohl die ursprünglich regelmässige Anordnung stören und verwischen.

Die Milchschläuche (Fig. 8) besassen eine sehr verschiedene Weite. Sie schwankte zwischen 70 und 130 μ. Die Gefässe zeigten eine maximale Weite von 80 μ.

Daraus, dass sich in der Asa foetida — soweit sich dies bisher feststellen liess — nur Querscheiben und Fragmente dicker Wurzeln vorfinden, ist ersichtlich, dass die Asa in der That nur von grossen Wurzeln gewonnen wird, wie die Vorstellung von der Gewinnungsweise (Abtragen von Quer-Scheiben) durch die Scheibenform der gefundenen Fragmente eine weitere Stütze erhält.

Fig. 8.
Milchkanal aus Wurzelstücken, die aus gewöhnlicher Asa foetida ausgelesen wurden. *s* Secernirungszellen. *i* Intercellulargang.

Die aus der Hing-Asa (von Ferula alliacea Boissier) ausgelesenen Stücke (24) erwiesen sich als Querscheiben dicker Wurzeln, deren Holzkörper so mächtig entwickelt war, dass er Jahresringbildung zeigte. Die grossen, durchschnittlich 130 μ weiten, oft durch Zerreissung dazwischen liegenden Gewebes zu mächtigen Lakunen von 500—600 μ Durchmesser sich erweiternden Milchsaftbehälter stehen zerstreut und sind nicht eben zahlreich.

Eine bestimmte Anordnung derselben konnte ich nicht wahrnehmen.

Die Sumbulwurzel (19) zeigt ebenfalls eine concentrische Anordnung der Milchschläuche.

Auch die Stammorgane der Asapflanzen habe ich untersucht.

Ein Querdurchschnitt durch einen dünnen Stengel von Scorodosma Asa foetida Bunge (26) zeigt folgendes Bild.

Unter der Epidermis liegen abwechselnd grosse und kleine Collenchymbündel, das mechanische System der Stengel bildend. Sie sind nach aussen mehr oder weniger convex, nach innen concav gestaltet und tragen in der inneren Ausbuchtung einen grossen Milchkanal, seltener deren zwei. Derselbe ist nur durch eine oder zwei Parenchymreihen von dem Collenchymbündel getrennt und greifen die Ränder der letzteren oft weit um ihn herum. Bisweilen fehlen die kleineren Collenchymbündel ganz. Aber auch in diesem Falle liegt alsdann zwischen zwei grossen ein Milchkanal.

Die Rinde wird von dünnwandigem, meist tangentialgestrecktem Parenchym gebildet. An sie schliesst sich der Gefässbündelcylinder an, die primären Bündel desselben springen keilförmig weit in das Mark hinein. In dem letzteren, welches von isodiametrischen Zellen gebildet wird, liegen zahlreiche markständige Bündel und zwischen diesen findet man nun abermals Milchkanäle, doch sind diese markständigen Milchkanäle von viel geringerem Durchmesser wie die rindenständigen. Während erstere eine Weite von 80 μ erreichten, waren diese nur etwa 40 μ weit. Neben völlig ausgebildeten finden sich hier auch zahlreiche noch in Entwicklung begriffene.

Sehr charakteristisch ist die Art, wie die Milchschläuche sich hier im centralen Theile an die Gefässbündel anlehnen. Man findet nämlich ganz regelmässig stets im Siebtheile eines markständigen Bündels einen grossen nach innen zu noch einseitig von Siebelementen umgebenen Milchkanal, der, weit grösser als die zwischen den Bündeln liegenden Kanäle entwickelt, das Gefässbündel in seinem Längsverlaufe begleitet. Diese Anordnung werden wir auch später noch zu besprechen haben.

Die dicken Blattstiele, die mir von Ferula alliacea, Ferula tingitana, Dorema asa foetida, Scorodosma asa foetida (15, 16, 17, 18) zu Gebote standen, zeigten mit den Stammstücken das Gemeinsame, dass sie ebenfalls einen subepidermalen Kranz von Collenchymbündeln besitzen, unter denen nach innen zu in einer Ausbuchtung

je ein Milchkanal oder deren zwei liegen; die Gefässbündel sind aber hier sämmtlich regellos über den Querschnitt vertheilt und niemals findet ein Anlehnen von Milchschläuchen an dieselben statt, die letzteren finden sich vielmehr in mehr oder minder grosser Zahl zerstreut zwischen den Grundgewebszellen.

Beide, Stamm und Blattstiele, milchen daher beim (An- oder) Durchschneiden stark und über die ganze Fläche und der Milchsaft zeigt den charakteristischen Asa-Geruch. Beide könnten also ebenso zur Asagewinnung benutzt werden wie die Wurzel, nur giebt diese sicher eine viel höhere Ausbeute. Allerdings wird bei der jetzt üblichen Gewinnungsweise stets die (decapitirte) Pflanze geopfert.

II. Galbanumpflanzen.

Die Gewinnung des Galbanums geschieht nach den Berichten von Buhse[1] auf die Weise, dass die Einwohner der Gegend um die Demawendspitze den freiwillig an die Oberfläche der Stengel- und Blattbasen der Galbanumpflanzen, Ferula galbaniflua Boissier et Buhse, Ferula rubricaulis Boissier (und Ferula Schair?) austretenden und dort erhärtenden Milchsaft einsammeln. Ein Verwunden soll nicht stattfinden.

Legen wir diese Berichte zu Grunde, so müsste hier das Augenmerk auf die Stengel gelenkt werden.

Das Stengelstück der Ferula galbaniflua, **(20)** welches ich der Güte des Herrn Professor Flückiger verdanke, war trefflich erhalten und war an mehreren Stellen mit freiwillig ausgetretenen Gummiharzklumpen bedeckt.

Es zeigte folgende anatomische Merkmale (Fig. 9). Die breite Rinde ist von zahlreichen Collenchymbündeln durchzogen. An die äusseren lehnen sich ebenfalls schizogene Milchkanäle von starker tangentialer Streckung, welche Streckung hier wohl eine Folge der Dehnung der Rinde durch das Dickenwachsthum ist. In dem inneren Theile der Rinde liegen kleinere Collenchymbündel und Milchkanäle in grosser Zahl regellos vertheilt.

Dann folgt ein starker Gefässbündelring mit sehr dickwandigem Holzkörper, dessen Libriform oft fast bis zum Verschwinden des Lumens verdickt ist. Die primären Bündel springen oft auf weite

---

1) Siehe Flückiger, Pharmakognosie II, S. 53.

Strecken in das Mark hinein und enthalten zahlreiche Gefässe, die secundären sind relativ gefässarm und sehr reich an Libriform.

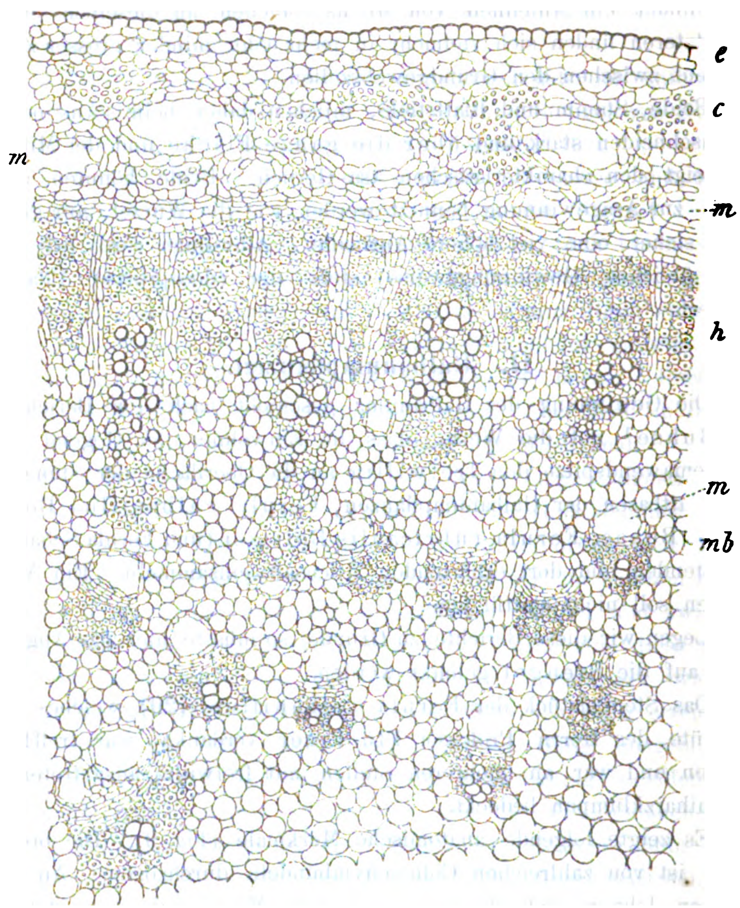


Fig. 9.

Querschnitt durch die Randpartie eines Stengels von **Ferula galbaniflua** Boissier et Buhse.

e Epidermis. *c* Collenchym. *m* Milchschläuche. *h* Aeusserer Gefässbündelcylinder. *mb* Markständige Gefässbündel.

Zwischen je zwei Bündeln verläuft in radialer Richtung ein, meist mehrreihiger Markstrahl. In dem enorm grossen Markkörper, dessen isodiametrische, rundlich-polyëdrische Grundparenchymzellen schon bei Lebzeiten meist Luft führen, findet man eine grosse Zahl markständiger Gefässbündel. Ihr Holztheil ist aus sehr vielen Holz- bez.

Libriformzellen und wenigen Gefässen gebildet, ihr Siebtheil, in dem trockenen Object stark collabirt, ist nur verhältnissmässig klein und lehnt sich nach aussen zu an den grossen, mit jedem Bündel verbundenen Milchkanal an. Diese markständigen Milchkanäle, natürlich ebenfalls schizogen entstehend und von einem Kranze von Secernirungszellen umgeben, sind stets im Umriss rundlich, niemals tangential, sondern bisweilen eher etwas radial gestreckt — eine tangentiale Dehnung findet ja auch in diesem Theile nicht statt. Verhältnissmässig selten kommt es vor, dass an ein Bündel sich nach aussen mehrere (zwei) Milchkanäle anlehnen (Fig. 9), noch seltener ist der Fall, dass auch dem Holztheile der Bündel ein oder zwei Milchkanäle eingefügt sind.

Wie ein Längsschnitt zeigt, begleiten die Milchkanäle die Gefässbündel in ihrem ganzen Verlaufe.

Ausser diesen, den Gefässbündeln eingefügten, Milchkanälen finden sich auch sonst noch da und dort im Marke zerstreut meist kleinere Kanäle, die namentlich zwischen den primären Gefässbündeln des äusseren Ringes mit einer gewissen Regelmässigkeit in der Einzahl aufzutreten pflegen (Fig. 10).

Fig. 10.
Ein Milchkanal aus dem Mark des Stammes von Ferula galbaniflua.

In der Rindenpartie erreichen die Milchkanäle eine (tangentiale) Weite von 300 μ, doch sind sie in der inneren Schicht meist kleiner (200 μ und darunter). In dem Mark zeigten die Kanäle eine Maximalweite von 200 μ, im Durchschnitt war der Querdurchmesser etwa 130 μ, die isolirten sind etwa 100 μ weit.

Alle waren ausserordentlich lang.

Der Reichthum an grossen und weiten Kanälen ist also ein ganz frappanter und erscheint es erklärlich, dass schon bei der geringsten Verletzung ein sehr reichlicher Austritt von Milchsaft stattfinden muss; wie auch bei der vollständigen Erfüllung der Kanäle mit Milchsaft sehr leicht der innere Druck so stark werden

kann, dass der Milchsaft an die Oberfläche herausgepresst wird (siehe auch unten bei Ammoniacum).

Die aus Galbanum ausgelesenen Stücke grösserer Wurzeln (21) zeigten keine Besonderheiten. Sie waren ausserordentlich reich an Milchschläuchen der bekannten Form, die gänzlich regellos über den Querschnitt vertheilt zu sein schienen. Ihre Weite schwankte zwischen 65 und 155 μ, meist betrug sie etwa 120 μ.

III. Ammoniacumpflanzen.

Das Ammoniacum wird nach den vorliegenden Berichten[1] in der Weise gewonnen, dass man die freiwillig oder in Folge von Insektenstichen aus dem Stengel und den dicken Blattstielen der Ammoniacumpflanzen, Dorema Ammoniacum Don. und anderen Doremaarten, austretenden und dort zu Gummiharz erhärtenden Milchsafttropfen (Amm. in granis) oder aber das am Wurzelschopfe und an den oberen Theilen der Wurzel hervorquellende und erhärtende Gummiharz (Amm. in massa) sammelt. Eine Bearbeitung (An- oder Durchschneiden) des Stengels oder der Wurzeln findet nicht statt.

Nach diesen Berichten müssen wir hier unser Augenmerk sowohl auf die Wurzeln als namentlich auf die Stengel und Blattstiele richten.

Von beiden lagen mir gute Objecte vor. Die grossen aus der Droge ausgelesenen Reste der dicken Blattstiele (7 und 7*a*) zeigten einen äusseren Kranz von Gefässbündeln und zahlreiche im Innern liegende markständige Bündel. Auch hier liegen unter den peripherischen Collenchymbündeln Milchkanäle.

Insofern aber weicht Dorema von den übrigen ab, als hier sich die Milchschläuche in einer etwas anderen als der oben beschriebenen Form an die mit grossen Bastsicheln bescheideten Gefässbündel anlehnen. Sie liegen hier nämlich meistens dem Holztheile an, bald in der Ein-, bald in der Zwei- und Dreizahl (Fig. 11 und 12). In dem dünnwandigen Grundgewebe fehlen Milchschläuche fast vollständig.

Die dünnen Inflorescenzstiele und Stengel mehrerer anderer Doremaarten, Dorema Aucheri glabrum u. a., (2, 3, 4, 5) die

1) Flückiger, Pharmakognosie II, S. 61.

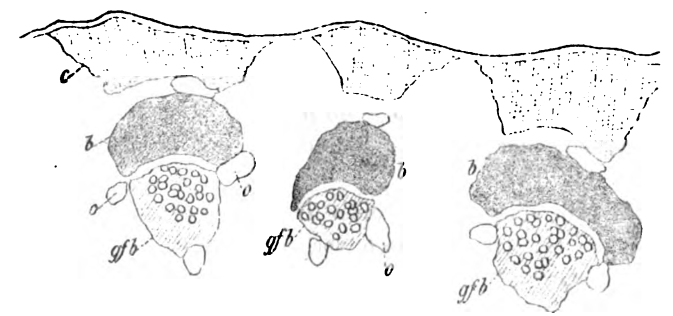


Fig. 11.
Schematischer Querschnitt durch einen dicken Blattstiel von Dorema Ammoniacum (7). Vergr. 40.
c Collenchymbündel. *gfb* Gefässbündel. *b* Bastbelege derselben.
o Milchsaftbehälter.

Fig. 12.
Ein Gefässbündel aus dem Blattstiel von Dorema Ammoniacum. Vergr. 110.
o Milchkanäle. *gf* Gefässtheil. *s* Siebtheil. *c* Bastsichel. *grp* Grundparenchym.

mir zu Gebote standen, besassen namentlich in der Rindenpartie grosse Schläuche (Durchmesser 100 μ, bei Dorema 3 **(5)** waren sie sogar 130—200 μ weit), die markständigen, den Gefässbündeln angefügten sind kleiner (35—65 μ). Im Uebrigen stimmt der Bau der Stengel der Dorema- mit denen der Ferulaarten überein (siehe auch Fig. 13).

Sobald man einen Spross einer Dorema verwundet (ich konnte dies besonders bei der mir frisch vorliegenden Dorema von Leichtlin **(18)** constatiren), quillt ein starker Strom von Milchsaft hervor. Solche mit Milchsaftaustritt verbundenen Verwundungen finden nun in der That, wie wir oben gesehen haben, bei der Dorema Ammoniacum in reichstem Maasse statt. Nach allen vorliegenden Berichten muss die Verwundung durch Insekten sogar eine so gewaltige sein, dass es verwunderlich erscheint, dass die Pflanze nach derartigen Verletzungen — Stamm und Blattstiele sind oft über und über mit Wundstellen bedeckt — überhaupt noch im Stande ist, weiter zu leben.

Welche Insekten es sind, die diese Verletzungen hervorrufen, konnte ich leider nicht feststellen, da ich in der Droge nur zu einer Bestimmung unzulängliche Fragmente antraf — jedenfalls aber muss die Ammoniacumpflanze für dieselben eine grosse Anziehungskraft besitzen. Der eigenartige Geruch mag die Insekten wohl in erster Linie herbeilocken.

Wie wir aus der Anatomie des Stengels ersehen, wird bei der oberflächlichen Lage der Rindenkanäle und ihrer grossen Anzahl und erheblichen Länge auch im centralen Theil jeder Stich einen reichlichen Erguss von Milchsaft zur Folge haben, denn jeder wird wenigstens einen, meist wohl aber mehrere Kanäle öffnen und zum Ausfliessen bringen. Der austretende Milchsafttropfen vergrössert sich durch Nachfluss allmählich zu einer etwa erbsengrossen Masse, erhärtet am Stamme selbst und verstopft wie ein Wundbalsam die Wunde selbst.

In dieser Thatsache glaubte ich die physiologische Hauptfunktion der Milchsäfte der oberirdischen Organe suchen zu müssen, und richtete ich daher mein Augenmerk zunächst darauf, Stellen zu finden, wo der Insektenstich deutlich sammt dem verstopfenden Balsam erhalten war. Leider war mein Material an Dorema Ammoniacum zur Untersuchung dieser Frage nicht ausreichend. Dagegen fand ich bei einem dünnen Stämmchen einer ver-

wandten Dorema-Art, Dorema glabrum Fisch et Mey, (2) eine günstige Stelle, die zur Orientirung über den Sachverhalt geeignet erschien (Fig. 13).

Bei dieser Dorema war das Stämmchen durch zahlreiche Insektenstiche verwundet worden und machte es keine Schwierigkeiten, an Querschnitten den Erfolg dieser Verwundungen festzustellen.

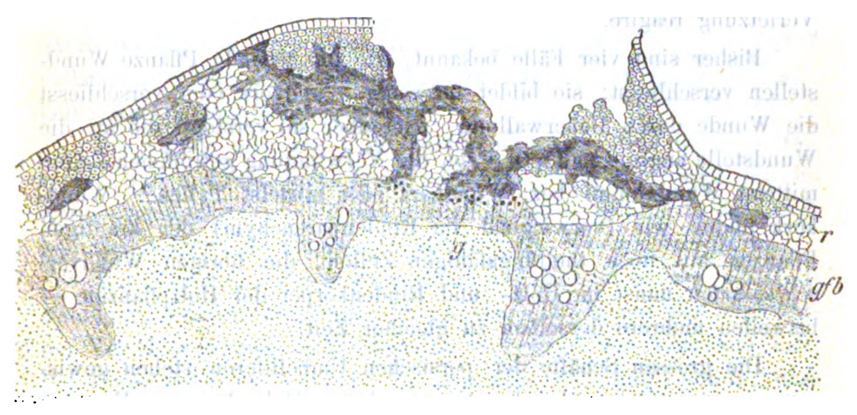


Fig. 13.
Querschnitt durch eine von einem Insektenstich herrührende Wundstelle eines Stengels von Dorema glabrum Fisch et Mey, (2) nach kurzer Behandlung mit Alkohol. Vergr. 55.
Die Milchsaftgänge und die Harzmassen schwarz.
gfb Gefässbündelcylinder. *r* Rinde.

Was zunächst die anatomischen Details des unverletzten Querschnittes betrifft, so bieten dieselben keine wesentlichen Abweichungen von dem oben beschriebenen Bau der Ferula-Stämmchen. Auch hier finden sich subepidermale Collenchymbündel mit darunter liegenden ovalen Milchsaftbehältern (dieselben sind in der Figur dunkel gehalten), auch hier ein Holzcylinder.

Durch den Stich, der bis zum Holzcylinder gekommen war, dort aber an den festen Xylemelementen Widerstand gefunden hatte und weiter ins Innere nicht vorzudringen vermochte, war die Rinde auf eine kurze Strecke verletzt, und etwa 2—3 Balsamgänge waren geöffnet worden. Diese hatten ihr Sekret gegen die Wundstelle hin ergossen und fast die gesammte Wunde damit überzogen. Das Sekret war in der Wunde selbst erhärtet und hatte so einen Ueberzug über die freigelegten Gewebspartien gebildet. Durch Alkohol liess sich die Hauptmasse des erhärteten Sekretes entfernen;

(nur die innersten Partien widerstanden der Einwirkung) und bot der so behandelte Schnitt nun das in der Figur 13 dargestellte Bild, aus welchem noch deutlich hervorgeht, in welcher Weise das Sekret die Wundstelle überzogen hat.

Die nächste Frage war nun die, ob dieser Wundverschluss ausreichend und die einzige Form sei, wie die Pflanze gegen die Verletzung reagire.

Bisher sind vier Fälle bekannt, wie die lebende Pflanze Wundstellen verschliesst: sie bildet entweder Wundkork oder verschliesst die Wunde durch Ueberwallung, oder aber sie verstopft die an die Wundstelle angrenzenden und von der Verwundung getroffenen Zellen mittelst Wundgummi bez. Wundharz oder mittelst Tyllen.[1] Wundkork finden wir (vorwiegend im Rindenparenchym) der krautigen Pflanzen mit noch theilungsfähigen Zellen, die übrigen Wundverschlussarten meist im Holz- und Rindenkörper der Holzpflanzen — bisweilen mehrere derselben zu gleicher Zeit.

Die grossen Schäfte der persischen Umbelliferen stehen gewissermaassen zwischen den krautigen und den Holzpflanzen. Es wäre also nicht auffallend, wenn wir beide Verschlussarten hier anträfen.

In der That zeigt denn auch der Holzkörper in den Tracheïden den charakteristischen Gummiverschluss an den Stellen, wo die Wunde den Holzkörper erreichte (die so ausgefüllten Zellen sind als schwarze Punkte markirt, Fig. 13 *g*) — eine Korkbildung war aber in den Rindenpartien nirgends wahrzunehmen. Da auch eine Ueberwallung natürlich nicht eingetreten war, so bleibt als einziges Verschlussmittel der Rindenwunde hier der erhärtete Balsam übrig, der die verletzten Partien denn in der That auch derartig hermetisch verschliesst, dass jede andere Verschlussart überflüssig wird.

Ich habe natürlich an dem gesammten mir zur Verfügung stehenden Materiale nach Insektenstichwunden gesucht und auch an zahlreichen anderen Dorema- und Ferulaarten dergleichen gefunden. In keinem der Fälle war es mir möglich, Wundkorkbildung wahrzunehmen, immer erschien der ausgetretene und erhärtete Milchsaft als einziger (und auch völlig ausreichender) Verschluss.

---

1) Siehe Flückiger und Tschirch, Grundlagen der Pharmakognosie 144, 231 u. folg.

Bei dem Stämmchen einer Ferula ovina (10) war der runde, von einem grösseren Insekte geführte Stich so tief gegangen, dass er bis nahe zur Mitte reichte (Fig. 14). Hier waren also eine grosse Zahl von Balsamgängen geöffnet worden und in der That war denn auch die ganze Wunde von einem Gummiharzpfropfen vollständig erfüllt. An den Wundrändern war keine Korkbildung wahrzunehmen.



Fig. 14.
Querschnitt durch einen Stengel von Ferula ovina mit einer Stichwunde. Der Milchsaft bez. das Gummiharz schwarz.

Ich zweifle nun gar nicht daran, dass das, was für eine Dorema- und mehrere Ferulaarten nachgewiesen wurde, auch für die Ammoniacumpflanze — Dorema Ammoniacum — gilt, d. h. dass auch hier das austretende Gummiharz der einzige Wundverschluss ist.

Der Verschluss durch Gummiharz ist aber nicht nur ein vollständiger, sondern auch ein sehr rascher. Bei keiner der angeführten Verschlussformen geht derselbe so schnell vor sich wie hier. Bei Dorema Ammoniacum ist es aber auch unbedingt nöthig, dass die Wunde rasch und vollständig verschlossen wird, denn sonst dürfte die Pflanze wohl kaum die so zahlreichen Verwundungen ohne Schaden zu nehmen ertragen.

Jedenfalls haben wir in dieser bisher unbekannten Art des Wundverschlusses eine vortreffliche Einrichtung vor uns, da der Abschluss der freigelegten Partien gegen die Luft hier ebenso rasch wie vollständig geschieht.

Es ist nun höchst wahrscheinlich, dass auch in anderen Fällen die Sekrete eine ähnliche Rolle spielen, wie hier, dass z. B. die Balsame der Coniferen ebenfalls als Wundbalsame bei Verletzungen eine grosse Rolle spielen.

Bei Durchsicht der Litteratur finde ich denn auch, dass Hartig geneigt scheint, die Terpentine ebenfalls als Wundbalsame aufzufassen.[1] An einer anderen Stelle bringt er die natürliche Verklebung der Astwunden mit erhärtendem Terpentin bei den Coniferen sogar direct in Parallele zu den künstlichen Theerungen der Laubholzwunden und misst ihnen die gleiche Bedeutung bei.[2]

1) Lehrbuch der Baumkrankheiten, 1882, S. 137.

2) Die Zersetzungserscheinungen des Holzes, S. 139. Schon hier will ich jedoch bemerken, dass die Hartig'sche Vorstellung, die Verstopfung der

Die ganze hier nur nebenbei gestreifte Frage besitzt ein so hohes physiologisches Interesse, dass ich sie weiter verfolgt habe und demnächst über die Resultate anderwärts berichten werde. Doch kann ich schon jetzt auf Grund der angestellten Versuche mittheilen, dass die an dem trockenen Material gewonnenen Resultate auch durch Experimente an lebenden Pflanzen bestätigt wurden.

Sollten nun auch die weiteren Experimente ergeben, dass eine Anzahl von Sekreten in den oberirdischen Organen die Bedeutung von Wundbalsamen besitzt, so würde die Frage nach der physiologischen Function dieser sonst so räthselhaften Bildungen einen weiteren Schritt vorwärts geführt sein.

Zunächst scheint es wenigstens, als ob die chemische Zusammensetzung des Sekretes gleichgültig ist, wenn dasselbe nur im Stande ist, an der Luft zu erhärten und so die Wunde zu verstopfen. So wird es denn verständlich, wie es kommen kann, dass so verschiedene Sekrete, wie Harze, Balsame, Milch- und Harzsäfte doch physiologisch die gleiche Funktion besitzen können.

Die grosse Doremawurzel **(6)** war ausserordentlich reich an Balsamgängen, deren Anordnung zu concentrischen Kreisen nur selten noch erkennbar war. Ihre Weite betrug im Maximum 240 μ, im Durchschnitt etwa 180—200 μ.

Diese sehr gummiharzreichen Wurzeln werden, wie Dymock berichtet, in Indien (unter dem Namen Boi) zu Räucherungen in den Tempeln benutzt und gelangen auch nach Europa (als falsche Sumbulwurzel). Eine solche harzdurchtränkte Wurzel lag mir vor. **(6)**

Schon oben habe ich erwähnt, dass bisweilen mehrere Milchschläuche durch Zerreissen dazwischen liegenden Parenchyms sich miteinander verschmelzen. Es wird dies wohl in allen den Fällen in der Pflanze eintreten, wenn der hydrostatische Druck in den Milchschläuchen so stark wird, dass er die hier stets unbescheideten, und von dünnwandigen Zellen umgebenen Schläuche sprengt. Bei dem Reichthum der Schläuche an Milchsaft — sie sind während lebhafter Vegetation stets ganz davon erfüllt — kann der Druck wohl auch einmal ein so starker werden, dass er nicht nur die Schläuche sprengt,

Xylemelemente durch Gummi sei eine „Zersetzungserscheinung", sicher irrig ist (vergl. auch Frank, Ber. d. deutschen botan. Ges.).

sondern auch den Milchsaft durch Parenchym und Rinde hindurch nach Aussen presst. Auf solche, bei lebhafter Wasseraufnahme wohl oftmals eintretende Vorkommnisse ist alsdann offenbar der freiwillige Austritt der Milchsäfte zurückzuführen. Wären die Schläuche (wie bei vielen Coniferen) von einer Bastscheide umgeben, so würde ein solches Durchbrechen nicht eintreten können und ein freiwilliger Austritt wäre unmöglich. So aber leistet hier das dünnwandige Parenchym nicht genügend Widerstand und der Milchsaft kann das Gewebe durchbrechen.

IV. Opoponax.

Ich würde die anatomischen Verhältnisse dieser Pflanze hier ganz übergehen, wenn dieselben nicht einige Besonderheiten böten, die der Erwähnung werth erscheinen.

Wir haben im Verlauf der obigen Betrachtungen gesehen, dass die an die Gefässbündel angelehnten Milchschläuche stets den Siebtheil bevorzugen und nur in dem Falle, dass derselbe durch einen starken Bastpanzer nach Aussen hin abgeschlossen ist (wie bei den Doremablattstielen) neben den Holztheil zu liegen kommen. Wie sehr sie die Lage am Siebtheil bevorzugen, geht nun besonders klar aus der Betrachtung eines Querschnittes durch einen Inflorescenzstiel des Opoponax orientale (27) hervor (Fig. 15).

Hier liegt der Siebtheil bei jedem Bündel nach Innen gerichtet und so ist denn auch der das Bündel begleitende Milchkanal an der Innenseite des Bündels, dem Siebtheil eingebettet, anzutreffen.

Diese Anlagerung an die Eiweiss leitenden Siebelemente gemahnt daran, dass die Sekretbehälter auch zu diesen in Beziehung stehen und dass sie jedenfalls in einigen Fällen bez. in einer Vegetationsperiode auch Leitungszwecken dienen. Für viele ächte Milchröhren hat dies Haberlandt sehr wahrscheinlich gemacht, für einige andere Behälter werde ich den Nachweis demnächst erbringen. Dass die Milchsäfte z. B. der Wurzeln der persischen Umbelliferen nicht ausschliesslich als Wundbalsame aufgefasst werden können, ist klar. Ob die in ihnen enthaltenen Stoffe aber in den Stoffwechsel wieder eintreten, bedarf noch der Untersuchung.

Werfen wir nun zum Schluss noch zum Vergleich einen Blick auf die anderen, der Abtheilung der Peucedaneae und der nächstverwandten Angeliceae angehörigen Umbelliferen (Angelica, Archan-

gelica, Peucedanum, Imperatoria, Heracleum u. a.), so finden wir auch bei diesen allen schizogene Sekretbehälter entweder in der Wurzel und den Stengelorganen oder in einem von beiden, doch ist das Sekret hier nicht ein Milchsaft, sondern ein Balsam, d. h. ein Gemenge von ätherischem Oel und Harz.[1]

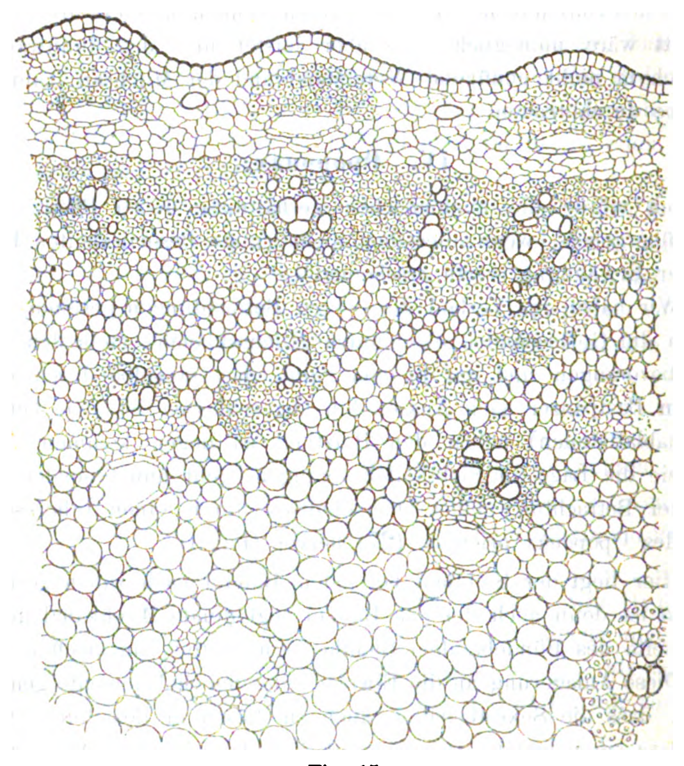


Fig. 15.
Querschnitt durch eine Blüthenstandsaxe von Opoponax orientale.

Die Anzahl sowie die Grösse dieser Balsambehälter steht in directem Verhältniss zu der Intensität des Geruches dieser Pflanzen bez. Pflanzentheile. Während dieselben z. B. bei unserer Angelicawurzel (von Archangelica officinalis Hoffm.) in grösster Menge und recht erheblicher Weite (70 — 150 μ) vorkommen, sind in der Wurzel von Angelica silvestris L. nur einige wenige und sehr

1) Bei Archangelica officinalis (in Cölleda cultivirt) fand ich in der frischen Wurzel ebenfalls Milchsaft.

kleine Behälter vorhanden. Noch spärlicher finden sich die Balsambehälter in den Stengelorganen. Hier sind sie auch stets nur klein und unscheinbar, bei Angelica silvestris z. B. nur höchstens 45 μ weit. Niemals erreichen sie die Grösse wie bei den persischen Umbelliferen.

Unsere einheimischen, den persischen verwandten, Umbelliferen unterscheiden sich also nicht nur durch die Art des in den Sekretbehältern vorkommenden Sekretes, sondern auch durch die Zahl und Grösse der Behälter selbst von den persischen aufs Bestimmteste.

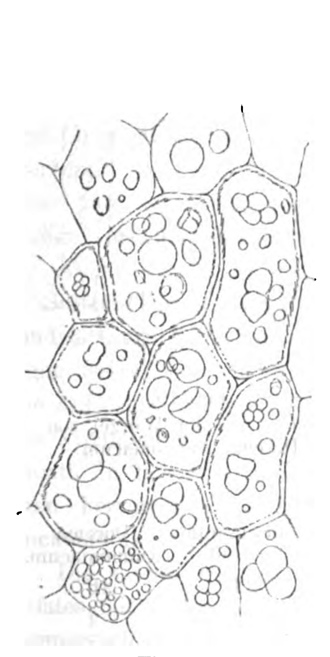


Fig. 16.
Stärke aus der Wurzel von
Ferula tingitana.



Fig. 17.
Stärke aus der Wurzel von
Narthex asa foetida.

Dennoch giebt es auch hier Uebergänge, die in der verschiedenen procentischen Mischung von Oel und Harz, und Oel und Harz und Gummi beruhen.

Endlich sei auch noch mit ein paar Worten der Stärke in den Wurzeln gedacht. Die Wurzeln sämmtlicher persischen Umbelliferen enthalten reichlich Stärkemehl in kleinen rundlichen Kör-

nern. Dasselbe ist am einfachsten bei Ferula tingitana und Euryangium Sumbul. Die Körner sind hier rundlich, halbkugelig, selten eckig, oft zu mehreren zusammengelagert (zusammengesetzte Stärke), bei Narthex asa foetida sind sie grösser, unregelmässig gestaltet, deutlich geschichtet und oft mit einem Spalt versehen, bei Dorema Ammoniacum oft bohnenförmig.

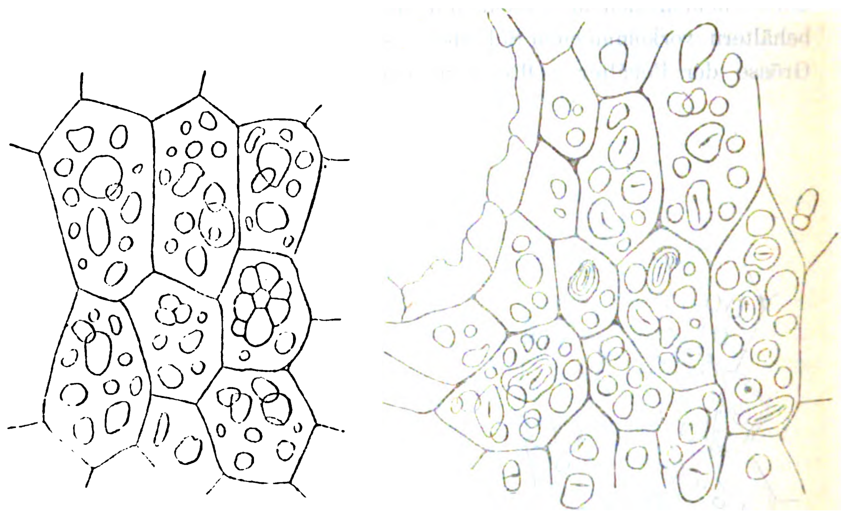


Fig. 18.
Stärke aus der Wurzel von Euryangium Sumbul.

Fig. 19.
Stärke aus der Wurzel von Dorema Ammoniacum.

Ihre Grösse betrug in Mikromillimetern:

	Ferula tingitana.	Narthex asa foetida.	Euryangium Sumbul.	Dorema Ammoniacum.
Maximum	20	28	24	26
Minimum	4	4	4	4
Häufigster Werth	6 — 12	20 — 24	8 — 12	4 — 12.

Ueber den Nebenchinaalkaloïdgehalt des Chininsulfates.

Von Dr. Louis Schäfer in Mannheim.
(Chininfabrik von C. F. Böhringer & Söhne.)

Die Frage des Gehaltes des käuflichen Chininsulfates an Nebenchinaalkaloïden wurde in der letzten Zeit wiederholt erörtert. Durch

die hohen Resultate, welche J. E. de Vrij bei seinen Cinchonidinbestimmungen von Chininsorten verschiedener Herkunft erhielt, wurde die öffentliche Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand gelenkt. In hohem Maasse traf dies in Frankreich zu, wo der neue Codex eine ziemlich scharfe Probe enthält.

Ich möchte zur Klärung dieser Angelegenheit die folgenden Mittheilungen beitragen:

Dasjenige Alkaloïd, von dessen Beanstandung in dem Chininsulfate des Handels überhaupt die Rede sein kann, ist Cinchonidin, dessen neutrales Sulfat bekanntlich grosse Neigung besitzt, mit dem neutralen Chininsulfate zusammenzukrystallisiren.

Durch einfaches Anrühren des zusammenkrystallisirten Gemenges dieser beiden Alkaloïdsalze mit kaltem Wasser ist es nicht möglich, das Cinchonidinsulfat, trotz dessen leichterer Löslichkeit in Wasser, vom Chininsulfate zu trennen, da die Krystalle von kaltem Wasser überhaupt sehr schwer angegriffen werden. Es wird auf solche Weise nur die angetrocknete Mutterlauge weggewaschen, und einiges wenige von den Krystallen aufgelöst.

Anders verhält es sich, wenn durch Verwittern oder Austrocknen des Sulfates Krystallwasser entfernt wird. Dadurch werden die widerstandsfähigen Krystalle zerspalten und die beiden Alkaloïdsulfate liegen frei nebeneinander. Oder wenn durch Aufkochen des Sulfates eine Auflösung der ganzen Krystalle stattfindet, wodurch auch wieder eine Trennung des leichter löslichen Salzes vom schwerer löslichen eintritt. In diesen beiden Fällen werden wir in der Auswaschflüssigkeit einen hervorragenden Theil des in dem Chininsulfate enthaltenen Cinchonidins antreffen.

Die zuerst erwähnte Probe des Auswaschens des krystallisirten Sulfates mit kaltem Wasser ist die der Pharm. Germ. II. Nach dem Vorausgeschickten kann es nicht Wunder nehmen, dass ein Chininsulfat mit 12 Procent Cinchonidingehalt derselben noch genügen kann.

Sehen wir von der Frage ab, ob ein Sulfat mit derjenigen Beimengung von Cinchonidin, welche auf der Grenze des Erlaubten der deutschen Pharmakopöeprobe liegt, therapeutisch gleichwerthig mit reinem Sulfate ist, so machen es jedenfalls andere Umstände schon äusserst wünschenswerth, dass eine präcisere Untersuchungsmethode dieses wichtigsten Medikamentes sich bei uns einbürgere.

Ein in krystallisirtem Zustande der Pharm. Germ. II. entsprechendes Sulfat kann z. B. durch Verwittern (bedingt durch öfteres Um-

füllen oder andere Umstände), also durch einen Umstand, welcher das Präparat gewiss nicht minderwerthiger macht, bei nachträglicher Untersuchung als nicht Pharmakopöe-entsprechend, d. h. dem Sinne der Probe nach als unrein befunden werden.

Sollte eine solche Verwirrung anrichtende Probe nicht in zweckmässiger Weise verändert oder durch eine bessere ersetzt werden?

Eine optische Untersuchung des Chininsulfates ist praktisch nicht anzuempfehlen.

Am nächsten liegen wohl passende Modifikationen der Proben von Kerner und Hesse.

1) Man nehme nach Kerner 2 g Chininsulfat, lasse es bei 100° C. völlig austrocknen, rühre das zerfallene Sulfat mit 20 ccm destillirtem Wasser von 18° C. in einem kleinen Becherglase an, stelle dasselbe in ein auf 18° C. gehaltenes Wasserbad (ich halte diese Temperatur besonders in der warmen Jahreszeit für zweckmässiger als die von 15° C., da sie der gewöhnlichen Zimmertemperatur näher liegt), rühre mit einem Glasstäbchen eine halbe Stunde lang um, filtrire, setze zu 5 ccm Filtrat 6 ccm Salmiakgeist 0,960.

Es soll eine klare Lösung entstehen.

2) Man nehme nach Kerner 2 g Sulfat, rühre dasselbe in einem kleinen Glase mit 20 ccm destillirtem Wasser an, bringe es in ein Heisswasserbad, welches auf 100° C. gehalten wird und rühre häufig mit einem Glasstäbchen um. Nach einer halben Stunde nehme man das Gläschen heraus, ersetze das verdampfte Wasser, lasse es während einer halben Stunde an der Luft stehen und bringe es sodann in ein Kaltwasserbad (18° C.), worin man das Pröbchen unter häufigem Rühren eine halbe Stunde lang lässt. Filtrire, füge zu 5 ccm Filtrat 7 $^1/_2$ ccm Salmiakgeist 0,960.

Es soll eine klare Lösung entstehen.

(Annähernd die Probe des Codex français.)

Bei dieser Probe ist ein fleissiges Rühren innerhalb der vorgeschriebenen Zeit während des Erkaltens besonders zu berücksichtigen, um eine Uebersättigung der Lösung an Chininsulfat thunlichst zu beseitigen.

3) Man nehme nach Hesse 1 g Sulfat, bringe dasselbe in ein genügend grosses Reagensglas, füge 20 ccm destillirtes Wasser hinzu, koche einige Minuten lang auf der Gasflamme auf, lasse bei Zimmertemperatur erkalten, filtrire, füge zu 5 ccm Filtrat 1 ccm Aether und 5 Tropfen Salmiakgeist, wende dies in verschlossenem Glase einige

Male hin und her, stelle sodann die Probe bei Seite. Dieselbe darf während eines Tages keine Ausscheidung von Krystallen zeigen.

4) Eine recht gute Untersuchungsmethode des Chininsulfates, welche zugleich annähernd quantitative Resultate für den Cinchonidingehalt ergiebt, ist die Bisulfatprobe de Vrijs, welche ich in der folgenden Weise ein wenig modificirte:

Dieselbe basirt auf der Scheidung des Cinchonidins vom Chinin durch Ueberführung des Sulfates in Bisulfat.

Man nehme 5 g Sulfat, löse es in der Wärme in 12 ccm Normalschwefelsäure (49 g H^2SO^4 im Liter enthaltend), lasse zuerst an der Luft, sodann im Kaltwasserbade unter öfterem Rühren auskrystallisiren, filtrire nach einer Stunde auf einem kleinen Trichterchen, in welches ein sehr kleines Papierfilter passend eingesetzt wurde, lasse abtropfen, wasche mit kaltem Wasser in kleinen Portionen nach, bis 12 ccm Filtrat erreicht sind, füge 20 ccm Aether von 0,728 und 3 ccm Salmiakgeist 0,960 hinzu, schüttle vorsichtig aus. Nach der Trennung der beiden Flüssigkeiten hebe man mit einer trockenen Pipette möglichst viel von dem überstehenden Aether ab, vermeide dabei sorgfältig, etwas von der ammoniakalischen Lösung mitzubekommen, da solches zu späteren, das Resultat der Probe trübenden Ausscheidungen Veranlassung giebt, schüttle nochmals mit 20 ccm Aether 0,728 nach, hebe wiederholt ab und verdampfe den gesammten abgehobenen Aether in einem passend grossen Pulverglase bis auf 8 bis 10 ccm auf einem Dampftische. Man lasse das Glas sodann erkalten, verschliesse dasselbe dicht mit einem Pfropfen. Es darf nach eintägigem Stehen keine Ausscheidung der so sehr charakteristischen, an der Glaswandung sich festsetzenden, glasglänzenden, körnig-prismatischen Cinchonidinkryställchen entstehen.

Es ereignet sich hierbei bisweilen, besonders wenn man die Probe bei zu niederer Temperatur stehen lässt, dass eine gallertige Chininhydratausscheidung eintritt. In diesem Falle erwärmt man, nachdem man den Pfropfen abgenommen, kurze Zeit auf dem Dampfbade, giebt einige Cubikcentimeter Aether 0,728 wieder zu, es wird sich die Chininausscheidung rasch wieder auflösen, während die Cinchonidinkrystallisation dies langsam thut und sich wieder bildet. (Will man mit dieser Probe etwa vorhandenes Cinchonidin quantitativ bestimmen, so giesst man den Aether ab, wäscht das Gläschen zur Entfernung des angetrockneten Chinin. purum mit wenig absolutem Aether aus, trocknet das vor der Anstellung der Probe tarirte

Gläschen bei 100° und findet so leicht das Gewicht des bei dieser Probe ausgeschiedenen Cinchonidins).

Die vier oben aufgeführten Proben bedingen sämmtlich (die eine etwas mehr, die andere etwas weniger) ein Sulfat, welches 10 Procent mehr Chinin, d. h. 10 Procent weniger Beimengung von Cinchonidin enthält, als wie ein Sulfat, dessen Cinchonidingehalt durch die Vorschriften der Pharm. Germ. II. limitirt ist.

Von verschiedenen Seiten wurde gegen die allgemeine Einführung eines reinen Chininsulfates der Einwand gemacht, dass dasselbe nur in harten schweren Nadeln hergestellt werden könne und dass mit dem Aufgeben der leichtflockigen wolligen Krystallisation ein schon für das Auge sichtbares, sehr charakteristisches Merkmal für das Freisein des Chininslufates von fremden Beimengungen beseitigt würde. Diese Annahme ist völlig irrig: chemisch reines Chininsulfat kann in derselben leichtflockigen Form krystallisiren, wie Cinchonidinhaltiges.

Ein weiteres Bedenken, dass durch die völligere Reinigung des Chinins vom Cinchonidin der Preis des Sulfates sich wesentlich steigern würde, trifft gleichfalls nicht zu. Insbesondere wird bei heutigem niedrigen Preisstande des Chininsulfates der Consument eine kleine Erhöhung des Fabrikationspreises kaum gewahr werden. Es steht also meines Erachtens der Einführung verschärfterer Vorschriften nichts Wesentliches im Wege — der Arzt wie der Apotheker können solche nur willkommen heissen, denn das Arbeiten mit reinem Material ist doch wohl für beide das verlässlichste![1]

Jodaddition der ätherischen Oele.

Von C. Barenthin, Apotheker in Berlin.

Unsere Kenntnisse über die chemische Zusammensetzung sowie über bestimmte charakteristische Reactionen der ätherischen Oele

---

1) Die Firma C. F. Böhringer & Söhne in Mannheim hat in der Einführung eines reinen Sulfates die Initiative ergriffen, indem sie ausser ihrem gewöhnlichen, der Pharm. Germ. II. entsprechenden Sulfate unter der Bezeichnung „Chinin. sulfuric. puriss. Böhringer“ ein Sulfat in den Handel bringt, welches nur wenig theurer wie das gewöhnliche Sulfat, dabei ebenso leichtflockig ist wie dieses und den in obiger Abhandlung erwähnten vier Proben vollauf Genüge leistet.

sowohl in reinem Zustande, als auch in Gemischen derselben mit einander sind noch sehr lückenhaft zu nennen, und hat dieser Umstand, verbunden mit dem hohen Preise der Oele, einer ungestraften Verfälschung Thür und Thor geöffnet, wovon seitens der Fabrikanten und Händler im ausgedehntesten Maasse Gebrauch gemacht wird. Die Verfälschungen sind hauptsächlich dreierlei Art, nämlich Verfälschung mit fetten Oelen, Spiritus und ätherischen Oelen von geringerem Werthe; von diesen letzteren spielt das Terpenthinöl eine Hauptrolle, welches eigens zu diesem Zweck durch Kohle filtrirt, dann wiederholt rectificirt und auf diese Weise fast geruchlos dargestellt wird.

Die meisten Oele bestehen hauptsächlich aus zwei Kohlenwasserstoffen, einem sauerstofffreien und einem sauerstoffhaltigen. Der sauerstofffreie gehört zu den Terpenen, ist flüssig und besitzt meistens die Formel $C^{10}H^{16}$. Der sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoff wird Stearopten genannt, ist ein fester Körper und hat verschiedene Zusammensetzung, nämlich $C^{10}H^{12}O$, $C^{10}H^{14}O$, $C^{10}H^{16}O$ etc. Einige Oele enthalten Aldehyde und noch einige enthalten Schwefelverbindungen.

Es ist bekannt, dass die ätherischen Oele gegen Jod ein verschiedenes Verhalten zeigen, dass einige mit Jod zusammengebracht, wie es allgemein lautet, sich wenig erwärmen, z. B. Ol. Calami, andere sich erhitzen, z. B. Ol. Rosmarini, und noch andere mit Jod explodiren, z. B. Ol. Terebinth. Danach zu schliessen, muss die Affinität der einzelnen Oele zu Jod eine verschiedene sein, es müssen verschiedene Mengen von Jod aufgenommen werden und müssten dann doch auch die aufgenommenen Mengen Jod quantitativ bestimmt werden können. Dies geschieht durch dieselbe Methode, welche v. Hübl auf die fetten Oele angewendet hat, und habe ich in der unten folgenden Tabelle die mittlere Zahl von 6—8 Versuchen angegeben. Zur Ausführung der Bestimmung stellt man sich eine Lösung von 50 g Jod und 60 g Quecksilberchlorid in einem Liter fuselfreien Alkohol her und lässt 12 Stunden stehen, da sich der Titer zuerst sehr schnell ändert. Aus demselben Grunde ist man auch nachher noch gezwungen, vor jeder Versuchsreihe den Titer festzustellen; so ergab z. B. ein und dieselbe Jodsublimatlösung zu verschiedenen Zeiten eine Differenz von 6 Milligrammen in 10 ccm.

Ferner gebraucht man eine Natriumthiosulfatlösung, circa 24 g auf ein Liter Wasser.

Um den Titer der beiden Lösungen zu einander festzustellen, wägt man entweder eine bestimmte Menge durch Sublimation gereinigtes Jod ab, bestimmt den Titer der Natriumthiosulfatlösung etc., oder man bedient sich des Kaliumbichromats. Löst man nämlich 3,8740 Kaliumbichromat in einem Liter Wasser, setzt circa 20 ccm dieser Lösung zu etwa 10 — 15 ccm einer 10 proc. Jodkaliumlösung und fügt ferner 5 ccm Salzsäure hinzu, so machen 10 ccm Kaliumbichromatlösung genau 0,1 Jod frei. Hierauf bestimmt man den Titer der Natriumthiosulfat- und dann den der Jodsublimatlösung. Diese Methode ist ihrer Einfachheit wegen entschieden dem immerhin zeitraubenden directen Abwägen des frisch sublimirten Jod vorzuziehen, noch dazu, da die Kaliumbichromatlösung lange Zeit unzersetzt bleibt. Ferner gebraucht man noch eine 10 procent. Jodkaliumlösung, sowie frisch bereitete Stärkelösung. Zur Ausführung der Versuche löst man ungefähr 0,1 — 0,2 des ätherischen Oeles in 10 ccm Chloroform auf, versetzt mit 25 ccm Jodsublimatlösung und lässt drei bis vier Stunden stehen; sollte schon in kurzer Zeit Entfärbung eintreten, so fügt man noch einige ccm Jodsublimatlösung hinzu. Alsdann versetzt man mit 10 — 15 ccm obiger Jodkaliumlösung, verdünnt mit 150 ccm Wasser und titrirt mit Natriumthiosulfatlösung, bis die Flüssigkeit farblos ungefähr eine Minute lang bleibt. Der Zusatz der Jodkaliumlösung zur Chloroformlösung muss direct geschehen und nicht nach der Verdünnung mit Wasser. Auch muss die Menge der zuzusetzenden Jodkaliumlösung in einem bestimmten Verhältniss zur angewandten Jodsublimatlösung stehen, ungefähr 15 ccm : 25 ccm. Unterlässt man eine dieser Vorsichtsmaassregeln, so scheidet sich unlösliches Quecksilberbijodid aus, welches keinen Einfluss auf Natriumthiosulfatlösung ausübt, so dass man ungenaue Resultate erhält. Die verbrauchte Menge Jodlösung wird auf Jod für 100 Theile berechnet und die so erhaltene Zahl als Jodzahl bezeichnet, deren Höhe für die einzelnen Oele aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

	Jodzahl.	Verhalten gegen Jod.
Ol. Terebinthinae	300	explodirt,
- Citri	285	-
- Caryophyll.	270	schwach,
- Carvi	265	-
- Bergamott.	260	explodirt,
- Juniperi	245	-
- Eucalypti	235	-

	Jodzahl.	Verhalten gegen Jod.
Ol. Origani	227	Erhitzung,
- Macidis	215	explodirt,
- Rosmarini	185	Erhitzung,
- Thymi	170	-
- Anisi	164	-
- Lavandulae	170	explodirt,
- Calami	155	schwach,
- Foeniculi	140	-
- Salviae	105	Erhitzung,
- Cinnamomi	100	schwach,
- Valerianae	80	schwach.

Betrachtet man nach obiger Tabelle das Verhalten der Oele zu Jod und die gefundene Jodzahl mit einander, so wird es auffallen, dass Jod mit Lavendelöl zusammengebracht explodirt, obgleich Lavendelöl eine verhältnissmässig niedrige Jodzahl hat, und umgekehrt haben Nelken- und Kümmelöl hohe Jodzahlen, erwärmen sich aber mit Jod nur schwach. Welcher von beiden Kohlenwasserstoffen, der sauerstoffhaltige oder -freie, am meisten Jod aufnimmt, lässt sich leider nicht aus der Tabelle ersehen; denn Terpenthinöl besitzt z. B. eine hohe Jodzahl, ebenso das Kümmelöl, während doch letzteres zu 70 Procent aus dem sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoff Carvol besteht.

Klar und deutlich geht aber aus der Tabelle hervor, dass die einzelnen ätherischen Oele eine verschiedene, genau zu bestimmende Menge Jod aufzunehmen im Stande sind und dass, wenn diese Menge definitiv festgestellt ist, eine Verfälschung von Lavendelöl oder Rosmarinöl mit Terpenthinöl nachgewiesen werden kann. Unerlässlich ist es dann allerdings für die absolute Richtigkeit der Jodzahl, die ätherischen Oele selbst darzustellen, da selbst eine der ersten Oelfabriken nur für Fenchel-, Anis-, Kümmel- und Nelkenöl absolute Garantie übernehmen konnte, während sie bei Citronen-, Bergamott-, Rosmarin-, Thymian- und Zimmtöl auf die Reellität ihrer Bezugsquelle angewiesen sei.

Hoffentlich dienen diese Untersuchungen dazu, auch Andere anzuregen, Versuche mit Oelen verschiedenen Herkommens nach dieser Methode anzustellen und zu veröffentlichen.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Zur Prüfung des Aluminiumsulfates auf Gehalt an freier Schwefelsäure und auf Aluminiumhydroxyd-Gehalt. Von H. Hager. — Enthält das chemisch neutrale Aluminiumsulfat hydratische Alaunerde, so wird das krystallisirte Salz mit einer zweifachen Menge destillirten Wassers keine klare, sondern eine weisslich trübe bis milchig-trübe Lösung geben, je nach dem Gehalte an hydratischer Alaunerde.

Zur Prüfung auf freie Schwefelsäure lässt sich die Jorissen'sche Probe mit Gurjunbalsam auf die freien Mineralsäuren im Essig anwenden. (Vergl. Archiv Juliheft S. 597.) Zur Ausführung derselben giebt man in ein 1 bis 1,2 cm weites Reagirglas 2 Tropfen Gurjunbalsam, dann circa 3 ccm Essigsäure und erwärmt unter Agitation. In einem reinen Porcellanmörser hat man zuvor mehrere Krystalle des Aluminiumsulfates zu Pulver zerrieben. Von diesem Pulver setzt man nun eine Messerspitze (etwa 0,25 g) hinzu und agitirt unter schwacher Erwärmung, wenn die Essigsäure mit dem Gurjunbalsam schon erkaltet sein sollte. Bei völligem Mangel freier Schwefelsäure erfolgt während der Agitation eine weissliche oder gelblichweisse Mischung, welche auch im Verlaufe einiger Stunden und weiterhin keine blaue Färbung annimmt. Ist in dem Aluminiumsulfat freie Schwefelsäure in Spuren vertreten, so erfolgt im Verlaufe von etwa 10 Minuten eine hellblaue, bei mehr als Spuren freier Schwefelsäure aber alsbald eine dunkelblaue Färbung. (*Pharm. Centralh.* 27, *440.*)

Antifebrin, ein neues Fiebermittel. — Von A. Cahn und P. Hepp in Strassburg ist ein zwar längst bekannter, bisher jedoch physiologisch und therapeutisch nicht untersuchter Körper, das Acetanilid oder Phenylacetamid, $C^6H^5NHC^2H^3O$, als ein ausgezeichnetes Antipyreticum erkannt worden. Sie belegen denselben mit dem Namen Antifebrin. Das Antifebrin ist ein rein weisses krystallinisches, geruchloses, auf der Zunge leicht brennendes Pulver, fast unlöslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, reichlich in Alkohol und alkoholhaltigen Flüssigkeiten, z. B. Wein, löslich. Es schmilzt bei 113°, siedet unverändert bei 292°. Es besitzt weder saure noch basische Eigenschaften und ist gegen die meisten Reagentien sehr widerstandsfähig.

Wiederholte Versuche an Hunden und Kaninchen haben gezeigt, dass das Antifebrin in grossem Gegensatz zu dem ihm chemisch so nahestehenden Anilin ($C^6H^5NH^2$) selbst in relativ hohen Dosen einverleibt werden kann, ohne giftige Wirkungen zu entfalten. Die Temperatur normaler Thiere wird davon nicht beeinflusst.

Das Mittel wurde in Einzeldosen von 0,25 bis 1 g in Wasser oder in Oblaten oder in Wein gelöst verabreicht. Bis jetzt wurden 2 g in 24 Stunden nicht überstiegen. Die Grösse der nöthigen Dose lässt sich von vornherein nicht bemessen; sie hängt, wie bei den anderen Fiebermitteln, von Art, Schwere und Stadium der Krankheit und von individuellen Einflüssen ab. Im Ganzen genommen entsprechen 0,25 g Antifebrin bezüglich der Zeit des Eintritts, der Dauer und Grösse der Wirkung 1 g Antipyrin, so dass das Mittel trotz seiner Schwerlöslichkeit ebenso schnell und dabei viermal stärker als Antipyrin wirkt. Versagt hat es bis jetzt noch nicht; doch wäre darauf hinzuweisen, dass einschneidende Apyrexien leichter durch vereinzelte grössere, als durch verzettelte kleine Dosen erreicht werden.

Die Wirkung beginnt bereits nach einer Stunde, erreicht nach etwa vier Stunden ihr Maximum und ist je nach der gegebenen Dose nach drei bis zehn Stunden vorüber.

Ausser dem grossen Vortheil, den die Wirksamkeit des Mittels bei Verabreichung nur kleiner Dosen, der Mangel belästigender Symptome von Seiten

des Magens, die verhältnissmässig geringe Transpiration darbietet, empfiehlt sich das Mittel weiterhin durch seine ausserordentliche Billigkeit.

Von grossem Interesse sind die theoretischen Gesichtspunkte, die sich aus der Aufdeckung der fieberwidrigen Wirkungen dieses Körpers ergeben. Die bis jetzt bekannten Febrifuga waren entweder Phenole (Carbolsäure, Hydrochinon, Resorcin, Salicylsäure) oder sie waren Basen und gehörten zur Chinolinreihe (Chinolin, Kaïrin, Antipyrin, Thallin, Chinin); hier haben wir zuerst einen indifferenten Körper, der in seiner Zusammensetzung von den genannten weit abweicht.

Die „Pharm. Zeitung" giebt noch folgende chemische Notizen zur Orientirung über das Antifebrin oder Acetanilid: Das Anilin ist bekanntlich eine gut charakterisirte Base und verbindet sich als solche direkt mit Säuren zu Salzen. So hat z. B. das salzsaure Salz die Formel $C^6H^5NH^2.HCl$. Die H-Atome der NH^2-Gruppe indessen zeigen eine ganz besondere Reactionsfähigkeit. Sie können durch Alkoholradicale, auch durch Säureradicale ersetzt werden. Die entstehenden Verbindungen heissen Anilide, im ersteren Falle Alkoholanilide, im andern Säureanilide. Zu den letzteren gehört das Acetanilid, welches durch Ersetzung eines H-Atomes der NH^2-Gruppe durch einen Acetylrest (CH^3CO) entstanden ist:

$C^6H^5NH^2$	$C^6H^5NH(CH^3CO)$
Anilin.	Acetanilid.

Die Darstellung des Acetanilids ist eine sehr einfache und geschieht in der Weise, dass Anilin mit einem Ueberschuss von Eisessig 1—2 Tage am Rückflusskühler gekocht wird. Alsdann destillirt man das gebildete Acetanilid ab und krystallisirt es aus Benzol oder siedendem Wasser um. (*Centralbl. f. klin. Medicin. Durch Pharm. Zeit.*)

Prüfung der Balsame, Harze und Gummiharze. — Die bis jetzt geübten analytischen Methoden zur Beurtheilung der hierher gehörigen Körper müssen, im Ganzen genommen, als ziemlich unzureichend bezeichnet werden; A. Kremel hat es mit viel Glück versucht, den leitenden Gedanken, der bei der Untersuchung von Fetten und Oelen zu der wohl einzig richtigen Methode, zur Verseifungsmethode, geführt hat — auf die obengenannten Körper zu übertragen. Betrachtet man nämlich dieselben näher, so erweisen sie sich sämmtlich als Gemenge von Harzsäuren mit ätherischen Oelen oder Estern (Balsame) oder mit sogenannten neutralen Harzen (Harze) oder endlich mit ätherischen Oelen und Gummi (Gummiharze). Sie sind sämmtlich zum Theil oder vollkommen in Alkohol löslich und zeigen sauere Reaction.

Es lag nun bei Berücksichtigung des letzteren Umstandes der Gedanke nahe, durch Bestimmung des Säuregehaltes, bezüglich durch Bestimmung jener Alkalimenge, die zur Neutralisirung der einzelnen Körper nothwendig ist, Anhaltspunkte für deren Untersuchung zu gewinnen. Da, wie bereits erwähnt, mehrere hierher gehörende Körper auch Esterverbindungen enthalten, so war es wahrscheinlich, durch weitere Bestimmung jener Alkalimenge, die zur Zerlegung der betreffenden Esterverbindungen nothwendig ist, gleichfalls weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, und thatsächlich haben die diesfällig unternommenen Untersuchungen überraschend günstige Resultate ergeben.

Die Art der Ausführung der Untersuchung ergiebt sich von selbst. Als allgemeine Regel gilt: Der betreffende Körper (beiläufig 1 g) wird in Alkohol, von dessen neutraler Reaction man sich zuvor überzeugt hat, gelöst, mit etwas Phenolphtaleïnlösung versetzt und mit titrirter alkoholischer Kalilauge (beiläufig $^1/_2$ normal) bis zum Eintreten der Rothfärbung titrirt. Die verbrauchte Menge Aetzkali wird für 1 Gramm Substanz in Milligramm berechnet und als Säurezahl bezeichnet.

Bei jenen Substanzen, die auch Esterverbindungen enthalten, werden nach Bestimmung der Säurezahl je nach der Menge der in Untersuchung

genommenen Substanz und des Titers der Kalilauge 20 bis 30 ccm der alkoholischen Kalilauge zugesetzt, auf dem Wasserbade eine Viertelstunde, d. h. bis zur Zerlegung der Esterverbindung, erhitzt und hierauf mit Salzsäure zurücktitrirt. Die hier verbrauchte Aetzkalimenge wird gleichfalls für 1 g Substanz in Milligramm berechnet und als Esterzahl angeführt. Die Summe der bei beiden Titrationen verbrauchten Aetzkalimengen ist die Verseifungszahl.

Diejenigen Harze, welche in Alkohol nicht vollkommen löslich sind, werden unter Zusatz von Chloroform oder Aether gelöst, sonst aber wie oben behandelt. Um bei einzelnen dunkel gefärbten Körpern die Reaction sichtbar zu machen, muss man Wasser zusetzen und die Endreaction durch Bildung rother Ringe auf der Oberfläche sichtbar machen.

Die für Balsame gefundenen Zahlen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Balsame.

Name.	1 g Substanz = mg KOH		
	Säurezahl.	Esterzahl.	Verseifungszahl.
Bals. Canadense	83		
- -	81,3		
- Copaivae Maracaibo	73 — 75		
- - -	76		
- Cop. Mar. v. Copaif. nit.	78,7		
- Copaivae Maturin	77,1		
- - Para	29,6		
- - - ?	78,2		
- Dipterocarpi (Gurjunb.)	20		
- - -	19,3		
- - -	14,2		
- - -	5,8		
- Mecca	45,1		
- -	51,8		
- Peruvianum	40,4	189,8	230,2
- -	40,8	199,2	240,0
- -	49,4	181,1	230,5
- - de ol. de Verm.	36,7	104,9	141,6
- Tolu	127,2	26,7	153,9
- -	100,6	58,7	159,3
Terebinthin. commun.	128,7		
- -	124,4		
- venet.	68,4		
- -	70,3		
- Chia	47,8		
- -	53,4		
Styrax liquid.	47,6	31,9	79,5
Derselbe Alkohol. depur.	61,0	76,0	137

Diese Zahlen zeigen deutlich, welch ein verschiedenes Verhalten die Balsame gegenüber alkoholischer Kalilauge darbieten, so dass es nicht schwer fällt, viele derselben auf diese Weise bestimmt auseinander zu halten resp. auf wechselseitige Verfälschung zu prüfen.

Harze.

Name.	1 g Substanz = mg KOH		
	Säurezahl.	Esterzahl.	Verseifungszahl.
Benzoë-Siam	141,1	55,4	196,5
- -Penang	122,2	57	179,2
- -Sumatra	96	60,9	156,9
Colophonium (licht)	163,2		
- (dunkel)	151,1		
- americ.	173		
- anglic.	169,1		
Copal	132,0		
- afric.	147,3		
- indic.	140,2		
- brasil.	127,4		
- von Guibourtia copalif.	128,9		
- Zanzibar	85,3		
- -	80,0		
- Damar.	31,0		
- -	34,3		
- - von Damara orient.	34,2		
Dam. blanc von Vateria indic.	15,4		
Elemi-Manilla	3,0	24,2	27,2
Elemi	17,6	7,8	25,4
Euphorbium	13,4	64,6	78
Guajacum	23—28		
-	44		
Jalapin	14,7	172,9	187,6
Jalapenharz	12,9	119,8	132,7
-	12,1	120,7	132,8
Lacca in granis. (Alc. dep.)			174,8
Schellack weiss	73,7	102,8	176,5
- gelb	65,5	50,2	115,7
Mastix	61,8		
-	70,9		
Pix. burgund.	142,2		
Resina Pini	77,8		
- - alcohol. dep.	102,6		
Sandarac	144,2		
Scamonium e. radic.	14,6	171	185,6
Scamonium-Aleppo	8,2	172	180,2
Succinum	34,4	74,5	108,9
-	33,4	91,1	124,5

Die Titrirung der Gummiharze wird in der Weise ausgeführt, dass 1 g der gepulverten Substanz mit einem indifferenten Körper, am besten Gypspulver, gemischt und in einem Extractionsapparat durch 95 procentigen Alkohol extrahirt wird. Der Verdampfungsrückstand des alkoholischen Extractes giebt den Procentgehalt an Harz an. Man löst den Rückstand in 50 ccm Alkohol, verwendet je 25 ccm der Lösung zur Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl und berechnet die gefundenen Kalimengen für 1 g reines Harz.

Gummiharze.

Name.	% Harz.	1 g Harz = mg KOH		
		Säurezahl.	Esterzahl.	Versei-fungszahl.
Ammoniacum afric. . . .	77,6	59	123	182
- persic. . .	67,7	112	30,6	142,6
- - . .	67,1	110	50	160
- - . .	70,7	100	50,5	150,5
Asa foetida	72,1	26,8	145,2	172
- -	35,6	54,8	182,1	236,9
Bdellium	48,6	26	34,7	60,7
Galbanum	74,3	28,3	119,3	147,6
-	74,2	28	132,2	160,2
Gutti	79,6	100	56,7	156,7
Myrrha indica	30,7	42,1	130,8	172,9
Myrrha	39,5	64	95	159
-	42	60,2	116,5	176,7
-	23,9	70,3	145,8	216,1
Olibanum	64	59,3	6,6	65,9
-	72,1	46,8	41	87,8
- indicum . . .	67,0	50,3	60,5	110,8

Die Gummiharze geben, wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich, nur wenig übereinstimmende Zahlen, auch sind die Unterschiede bei den verschiedenen Arten nicht so gross, wie bei den Balsamen und Harzen, so dass, wenigstens vorläufig, die Titrirung der Gummiharze nur beschränkte Anwendung wird finden können.

Es ist zu wünschen, dass durch zahlreiche weitere Untersuchungen festgestellt werde, in welchen Grenzen den bis jetzt ermittelten Zahlen die Eigenschaft constanter Werthe zukommt. (*Separat-Abdruck aus „Pharmac. Post.“*)

Das Salol (Salicylsäurephenyläther), im Augusthefte des Archivs bereits kurz erwähnt, besitzt die Formel $C^6H^4.(OH.)COO.C^6H^5$. Der Körper entsteht, wenn in der Salicylsäure ein H durch das Radical Phenyl ersetzt wird; seine Ueberführung in Phenol und in Salicylsäure ist mit keinen Schwierigkeiten verknüpft.

Es ist bekannt, dass die Salicylsäure und ihre Salze keineswegs zu den indifferenten Arzneistoffen zu zählen sind; sie haben sich aber durch ihre specifische Wirkung fast unentbehrlich gemacht und daraus erklären sich die Versuche, eine Verbindung der Salicylsäure zu finden, welche mit kräftiger Wirkung Unschädlichkeit vereint. Im Salol glaubt man das erwünschte Mittel gefunden zu haben.

Das Präparat präsentirt sich als ein weisses, krystallinisches Pulver von schwach aromatischem Geruche nach Wintergreenöl, fast ohne Geschmack. Auch in Form wohlausgebildeter rhombischer Tafeln kann das Salol erhalten werden. Es schmilzt bei 42° C. zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche dann weit unter diese Temperatur abgekühlt werden kann, ohne zu erstarren. Erst beim Reiben mit einem Glasstabe wird das Präparat wieder fest. In Wasser ist das Salol fast ganz unlöslich, dagegen löst es sich leicht, zumal in der Wärme, in Alkohol; auch in Aether und in Benzin erfolgt schnelle und vollkommene Lösung.

Die Wirkung des Salols soll in Folge einer einfachen Zerlegung desselben im Darme in die Erscheinung treten; dieser Zerfall in Salicylsäure und

Phenol findet im Duodenum statt, nachdem das Salol mit dem Secret der Pankreasdrüse in Contact gekommen ist. Da auf diese Weise der Magen in keiner Beziehung tangirt wird, so kann auch Uebelkeit nicht entstehen. Trotzdem dem Körper Phenol zugeführt wird, soll Intoxication nicht eintreten. Eine Erklärung hierfür scheint bislang nicht zu existiren; wenigstens wird man die Behauptung: „Intoxication fehle eben deshalb, weil das Phenol unresorbirt den Verdauungstraktus passire," nicht gelten lassen dürfen gegenüber der Thatsache, dass sich bei mit Salol behandelten Kranken exquisiter Carbolharn mit fast schwarzer Farbe einstellt.

Das Salol wird äusserlich und innerlich in Anwendung gezogen. Seine geringe Löslichkeit in Wasser gestattet ein Aufstreuen auf secernirende Wunden, ohne dass Zersetzung des Präparates eintritt, ein Umstand, der das Jodoform so werthvoll macht.

Innerlich reicht man das Salol bis zu 8 g pro die; unangenehme Nebenerscheinungen bleiben aus, Ohrensausen wird nur ganz vereinzelt beobachtet. Wie jedoch die Gaben der Salicylsäure ganz erheblichen Schwankungen unterliegen, je nachdem das Mittel gegen Diabetes, Rheumatismus, Migräne etc. Anwendung findet, so wird auch die Höhe der Salolgabe dem gegebenen Falle entsprechend zu bemessen sein.

Bemerkt sei noch, dass sich die Zerlegung des Salols auch in der Porzellanschale durch Uebergiessen des Präparates mit Pankreassaft ausführen lässt. (*E. Merck's Circular durch Pharm. Centralh.*)

Sublimat-Lösungen mit Brunnenwasser. — E. Stütz hat auf Veranlassung von Prof. Fürbringer, welcher in Privathäusern sowohl wie auch in öffentlichen Anstalten Sublimatlösungen gefunden hatte, die keine Spur von Sublimat mehr enthielten, Versuche angestellt, um die Zulässigkeit gewöhnlichen Wassers zur Bereitung von Sublimatlösungen zu prüfen. Er fand, gestützt auf die Arbeiten von Millon, Roucher und Thümmel, dass in sublimathaltigen Lösungen doppeltkohlensaurer alkalischer Erden in ganz analoger Weise, wie bei den Alkalibicarbonaten, die Abscheidung von Tetraoxychlorid, $Hg^5O^4Cl^2$, stattfindet und fasst die Resultate der Untersuchungen in praktischer Form dahin zusammen, dass bei der „Lösung" von 1 g Sublimat in 1 Liter reinen, aber harten (18°) Brunnenwassers über 80 Proc. der Zersetzung anheimfallen und kaum 20 Proc. gelöst bleiben, mit anderen Worten, keine 1 ‰, sondern nur eine 0,2 ‰ Lösung (1 : 5000) resultirt, und weiter: wenn eine bis zu 0,8 ‰ Lösung bezweckt wird, bleibt überhaupt kein Sublimat gelöst, sondern die gesammte Menge sedimentirt als braunes Hydrargyritetraoxychlorid; die überstehende klare Flüssigkeit bildet dann antiseptisch unwirksames Wasser.

Mit diesen Resultaten stehen die bacterioskopischen Versuche nach den Koch'schen Methoden im Einklange, rücksichtlich welcher Fürbringer ganz allgemein zusammenfassend bemerkt, dass zwar die vermeintlichen 1 ‰, in Wahrheit aber nur 0,2 ‰ Sublimatlösungen im Brunnenwasser im Stande waren, die Mehrzahl der entwickelungsfähigen Keime in Wasser, Luft, Koth, Nagelschmutz etc. zu tödten, indess die Sporen der Gartenerdebacillen nach wie vor auskeimten; und als 1 Liter des Quellwassers, in welchem Fürbringer 0,8 g Sublimat gelöst, einige Tage gestanden, so vermochte überhaupt die durch Decantiren gewonnene klare Flüssigkeit das Wachsthum und die Entwickelung der verschiedensten Mikroorganismen nicht merklich zu beeinflussen.

Es ergiebt sich also aus diesen Versuchen, dass es bei der Herstellung der meisten Sublimatlösungen nothwendig ist, destillirtes Wasser zu nehmen, wenn nicht ausnahmsweise ein kalkfreies, wenig hartes Quellwasser vorliegt. Hierdurch wird nun allerdings die Herstellung der Sublimatlösungen wesentlich vertheuert und Fürbringer lässt daher durch Hinzufügen von Säuren in solchen harten Wässern die Kohlensäure unschädlich machen. Es eignen sich alle Säuren dazu, die fähig sind, dis kohlensauren Salze zu zersetzen,

und die gleichzeitig auf den Sublimat als solchen keinen Einfluss üben, so die Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Salicyl-, Essigsäure etc.

Nachstehend sind die Mengen jener Säuren angegeben, welche nöthig sind, um die kohlensauren alkalischen Erden eines Wassers zu zersetzen, das im Liter 0,2 CaO in Lösung hält.

Auf 1 Liter dieses Wassers würde nöthig sein:

von 96 Proc.	Schwefelsäure (Acid. sulf. pur. Ph. G.)	0,368 g
- 25 -	Salzsäure (Acid. hydrochl. pur. Ph. G.)	1,043 -
- 30 -	Salpetersäure (Acid. nitric. pur. Ph. G.)	1,500 -
	Salicylsäure	0,986 -
- 96 -	Essigsäure (Acid. acet. Ph. G.) . . .	0,446 -
- 6 -	Essig (Acet. Ph. G.)	7,145 -

In nach oben abgerundeten Zahlen, die namentlich rücksichtlich der Salicyl- und Essigsäure selbst für die Verwendung metallener Instrumente und Behandlung von Wunden, Schleimhäuten etc. sich in praxi ganz unbedenklich erweisen dürften, würden also von ersterer 1 g, von letzterer 0,5 g auf das Liter des Sublimatbrunnenwassers zuzufügen sein. Bei der Verwendung zumal der wohlfeilen und der Lösung nicht bedürfenden Essigsäure lässt sich dann das Liter 1 ‰ brauchbarer Sublimatlösung bequem und aufs Billigste herstellen. (*Deutsche Med. Zeit. durch Pharm. Centralh.*)

Unguentum Paraffini. — Die Schwierigkeit, welche bekanntlich das Mischen des Ungt. Kalii jodati nach der Pharmakopöe oder die Anfertigung von Salben aus Ungt. Paraffini mit Extracten, Tincturen und solchen Salzen verursacht, welche in Wasser gelöst werden müssen, wird nach einer Mittheilung von Kr. in der Pharm. Zeitung sehr gut überwunden, wenn man Lanolin zu Hülfe nimmt. Es bedarf nur des geringen Zusatzes von etwa 0,5 Proc. Lanolin zu solchen Salben, um sofortige Mischung und vollständige Homogenität zu erzielen. *G. H.*

Allgemeine Chemie.

Ueber das Germanium macht der Entdecker desselben, Cl. Winkler, nunmehr ausführliche Mittheilungen, denen das Folgende entnommen ist. Die meisten Verbindungen des Germaniums sind durch eine bedeutende Löslichkeit ausgezeichnet, so dass die Lösungen, welche das neue Element enthalten, mit Reagentien entweder gar keine Niederschläge oder doch nur eine sehr unvollständige Fällung geben. Eine zufällige Entdeckung des Germaniums wäre unter diesen Umständen und bei dem Mangel eines Flammenspectrums kaum möglich gewesen; es musste vielmehr mit aller Sorgfalt gesucht werden, nachdem der Fehlbetrag, welchen die achtmalige Analyse des Argyrodits in der constanten Höhe von 7 Proc. ergeben hatte, kaum noch einen Zweifel darüber lassen konnte, dass die neue Mineralspecies einen dem üblichen analytischen Gange nicht gehorchenden, mithin neuen Elementarbestandtheil enthalten müsse.

Das Argyrodit ist ein Sulfosalz, in welchem das Germanium dieselbe Rolle spielt, wie Arsen und Antimon in anderen Silbermineralien. Beim Schmelzen des Minerals mit Schwefel und Natriumcarbonat und Versetzen der Lösung mit Säure wurde nur Schwefel erhalten, während im Filtrat weder durch Schwefelwasserstoff noch durch andere Reagentien eine Fällung erhalten wurde. Das Germanium war, wie sich später zeigte, thatsächlich in der Schwefelnatriumlösung enthalten, wird aber nur durch reichlichen Säurezusatz abgeschieden. Um es von mitgefälltem Schwefel zu trennen, behandelt man den Niederschlag mit verdünntem Ammoniak, welcher das Germaniumsulfid mit etwa gleichzeitig vorhandenem As und Sb löst. Versetzt man diese Lösung allmählich tropfenweise mit Salzsäure, so wird zu-

nächst Sb^2S^3, dann As^2S^3 abgeschieden, während aus dem Filtrate Salzsäure schneeweisses Germaniumsulfid fällt.

Das Germanium ist das von Mendelejeff schon vor 15 Jahren prognosticirte „Ekasilicium". Es ist bis jetzt von dem Mineral Argyrodit von „Himmolfürst Fundgrube" eine etwa 30 kg Germanium enthaltende Menge zur Hütte gebracht worden.

Beim Erwärmen des Germaniumsulfids mit concentrirter Salpetersäure entsteht Germaniumoxyd, welches bei Rothglühhitze im Wasserstoffstrome reducirt werden kann. Bei der Reduction grösserer Mengen knetet man Oxyd mit etwa 10—15 Proc. Stärke und heissem Wasser zu einem Teige, den man im geschlossenen Tiegel mässig glüht. Man erhält das Germanium so als dunkelgraues Pulver, welches unter Boraxglas bei ca. 900° zu einem dünnflüssigen Regulus schmilzt. Es krystallisirt regulär, ist sehr spröde, leicht pulverisirbar, hat einen ausgezeichnet muscheligen Bruch, ist grauweiss, von schönem Metallglanz und von 5,46 spec. Gewicht.

Das Germanium ist vierwerthig; mit Sicherheit bekannt sind bis jetzt je 2 Oxyde, Sulfide und Chloride und 1 Jodid.

Das compakte Germanium behält an der Luft seinen Glanz und überzieht sich erst bei Glühhitze mit einer dünnen Oxydschicht; pulverförmig reducirtes Ge erglimmt dagegen an der Luft bereits bei gelindem Erhitzen unter Bildung von Oxyd. Auch conc. HNO^3 führt es in Oxyd über.

Germaniumoxydul GeO entsteht durch Zerlegung des Chlorürs $GeCl^2$ mittelst Alkalien, wobei zunächst Hydroxydul gebildet wird, das bei gelindem Erhitzen im Kohlensäurestrome grauschwarzes GeO liefert, welches sich in Salzsäure wieder zu $GeCl^2$ löst.

Germaniumoxyd (Germaniumsäure?) GeO^2 entsteht beim Verbrennen des Germaniums im Sauerstoffe oder bei der Oxydation mit HNO^3, so wie beim Abrösten der Sulfide. Es ist in Wasser schwer löslich, in etwa 250 Theilen bei gewöhnlicher Temperatur. Sein Charakter ist der einer Säure, wofür seine Löslichkeit in Alkalien spricht.

Germaniumsulfür GeS entsteht beim Erhitzen von GeS^2 mit überschüssigem Ge im Kohlensäurestrome, und besonders schön krystallinisch, wenn man GeS^2 längere Zeit im langsamen Wasserstoffstrome mässig glüht, wobei es hinter der erhitzten Stelle in prachtvollen dünnen Tafeln oder gefiederten Krystallen sich ansetzt, die fast metallischen Glanz und grauschwarze Farbe zeigen und im durchfallenden Lichte lebhaft roth oder gelbroth erscheinen.

Germaniumsulfid GeS^2 wird am besten durch Fällung einer Oxydlösung mit H^2S oder durch Fällung seiner Sulfosalze mitttelst überschüssiger Säure erhalten als voluminöser weisser Niederschlag. Es ist in Wasser ziemlich löslich, jedoch zersetzt sich die wässerige Lösung rasch unter Entwicklung von H^2S.

Germaniumchlorür $GeCl^2$ wird erhalten durch Leiten von Chlorwasserstoffgas über pulverförmiges Germanium. Es bildet eine farblose, dünne, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

Germaniumchlorid $GeCl^4$ wird im reinen Zustande erhalten durch gelindes Erhitzen von pulverförmigem Germanium mit dem achtfachen Gewichte Quecksilberchlorid, wobei es überdestillirt. $GeCl^4$ ist eine farblose Flüssigkeit von 1,887 spec. Gew. bei 18°, welche bei —20° noch nicht erstarrt und bei 86° siedet.

Germaniumjodid GeJ^4 wird durch Zersetzung des Chlorids mit Jodkalium oder durch direkte Vereinigung der Elemente erhalten. Es ist orangefarbig, in Pulverform gelb und schmilzt bei 144°.

Das beste Erkennungsmittel für das Germanium bildet bis jetzt die Bildung des weissen Sulfides beim Zusatze von etwas Schwefelammonium zu einer alkalischen Germaniumlösung und nachherigem reichlichen Säurezusatz.

Als Curiosum verdient schliesslich noch erwähnt zu werden, dass Quesneville in Paris den Verfasser aufgefordert hat, den Namen „Germanium", „qui a un goût de terroir trop prononcé", fallen zu lassen und durch Ekasilicium zu ersetzen. Winkler weist diese Zumuthung zurück, es müsse ja sonst auch die patriotische Benennung „Gallium" von Boisbaudran durch Ekaaluminium und „Scandium" von, Nilson durch Ekabor ersetzt werden. (*Journ. pract. Chem. 34, 177.*)

Mittheilungen über Bernstein. — Unter dieser Ueberschrift veröffentlicht O. Helm von Zeit zu Zeit höchst bemerkenswerthe Mittheilungen (Schriften der naturforschenden Gesellschaft zu Danzig). Die erste grössere enthält Angaben über das Vorkommen von Insekten im Bernstein. O. Helm besitzt gegen 700 Bernsteinstücke mit Käfereinschlüssen, von denen 600 nach Familien und Gattungen getrennt sind. Im Allgemeinen sind die vorkommenden Insekten nicht die Arten, welche heute an der Ostsee sich finden oder nur wenige stimmen damit überein, oder es finden sich eine Reihe Merkmale, welche auf eine Entwickelung in der langen Zeit hindeuten. Sie haben Aenderungen erlitten in Grösse, Gestalt, Farbe, Länge der Trosen und Fühlerglieder, in der Behaarung oder Sculptur, wofür verschiedene Beispiele gegeben werden. Bei der Pflanzenwelt in dem Bernstein tritt diese Veränderung in so weit noch stärker hervor, als eine Menge Reste Pflanzen der südlichen oder tropischen Zone angehören.

O. Helm nennt den Ostseebernstein den baltischen und begreift allerdings darunter das Vorkommen aus der Tertiärformation des preussischen Samlandes und in den Küstenländern der russischen Ostseeprovinzen bis Jütland und Holland. Dieser baltische Bernstein zeichnet sich anderem Vorkommen gegenüber durch einen hohen Gehalt von Bernsteinsäure aus (3 bis 8 Proc.). Nur in einem Vorkommen in Rumänien fand Helm mehr als 5 Proc., in einer andern, gleichfalls daher stammenden Sorte nur 0,3 Proc.

„Der rumänische Bernstein unterscheidet sich vom baltischen durch seine dunkleren Farbentöne; es giebt viele Stücke unter ihm, welche eine braungelbe, wenig durchsichtige Farbe haben und von unzähligen feinen Rissen durchsetzt sind; seltener finden sich undurchsichtige, gelbliche Stücke, niemals so klare, goldgelbe, wie sie beim baltischen Bernstein so gewöhnlich sind."

„Auch in Galizien kommt ein fossiles Harz vor, welches bernsteinsäurehaltig ist, daneben ein bernsteinsäurefreies. Alle galizischen Harze enthalten viel organisch gebundenen Schwefel. Auch unter ihnen herrschen die dunklen, undurchsichtigen Farbentöne vor."

Die in Kleinasien, Sicilien, Oberitalien, Frankreich und Spanien gefundenen fossilen Harze geben bei Destillation keine Bernsteinsäure, wohl aber flüchtige organische Säuren, namentlich Ameisensäure.

Helm führt die Prüfung des Bernsteins auf Bernsteinsäure folgend aus: der zerkleinerte Bernstein (2 g) wird in eine tubulirte gläserne Retorte gethan, mit einer geräumigen Vorlage versehen und im Sandbade erhitzt. Zuerst entwickeln sich dicke Rauchwolken in der Retorte, welche in die Vorlage abfliessen, dann schmilzt der Bernstein und geräth allmählich ins Sieden. Die Rauchwolken condensiren sich zu einer trüben Flüssigkeit und einem braunen Oele; die Destillation wird fortgesetzt, so lange noch Dämpfe übergehen. Nach dem Erkalten wird der untere Theil der Retorte abgeschnitten, Hals und Vorlage dagegen mit heissem, destillirtem Wasser sorgfältig abgespült, endlich das Gemisch von wässeriger und öliger Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und mittelst Papierfilter getrennt, welches dann noch etwas mit destillirtem Wasser nachgewaschen wird. Das Filtrat wird sodann im Dampfbade zur Trockne verdunstet, wodurch Wasser und flüchtige Säuren entweichen, während die Bernsteinsäure in glänzenden Krystallen hinterbleibt; letztere wird

nochmals gelöst und umkrystallisirt, nach dem Trocknen gewogen und durch die bekannten Reactionen geprüft und erwiesen.

Auf diese Weise prüfte O. Helm auch Bernsteinreste von Schliemann in Mykenae gefunden, woselbst eine grosse Anzahl Bernsteinproben sich fanden. Die Untersuchung erwies Helm den baltischen Bernstein.

Häufig gebraucht Helm auch die Elementaranalyse als Beweismittel. Dieselbe erwies bei dem Bernstein

	von Mykenae	und bei	baltischen:
C	78,62	—	78,63
H	10,08	—	10,48
O	10,96	—	10,47
S	0,34	—	0,42

demnach auch hier übereinstimmende Zahlen.

Vorkommen von Phosphorit. — Aus dem westlichen Russland kommen jetzt grosse Massen von Phosphoritknollen in den Handel, welche hauptsächlich aus oft völlig runden Kugeln bestehen, innen strahlig krystallisirt, manchmal mit Schwefelkies, zuweilen auch mit Bleiglanzkrystallen versehen, von denen O. Helm (Schriften der naturforschenden Gesellschaft zu Danzig) wiederholt schöne Krystalldrüsen im Mittelpunkte fand. Mischproben von Phosphoritpulver ergaben Helm 0,2 Proc. Blei, ferner fand derselbe bei einem mittelgrossen Stücke Phosphorit 35,52 Proc. Phosphorsäure, 38,00 Proc. CaO, 4,21 Proc. Al^2O^3 und Fe^2O^3 und 15,30 Proc. Kieselerde und in HCl unlösliche Stoffe. Auch in der Provinz Westpreussen sind jetzt allverbreitet ähnliche Phosphoritknollen beobachtet worden, wenn auch nicht von der Grösse und regelmässigen kugeligen Gestalt, gewöhnlich sind es unregelmässige Stücke mit ebenfalls unregelmässigen Eindrücken auf der Oberfläche von Wallnuss- bis Faustgrösse. Der Bruch ist grösstentheils gleichförmig grau, oft an den Kanten durchscheinend, häufig finden sich aussen und innen Quarzkörner und andere Gesteine anhängend oder eingeschlossen. Ritthausen fand 27,97 Proc. P^2O^5 und 38,66 CaO, auch 24,55 Proc. P^2O^5 und 35,36 CaO, Helm 21,100—22,805 Proc. P^2O^5 und 27,930—39,405 Proc. CaO nebst reichlichen Mengen von Thonerde und Sand. *Rdt.*

Ausländische Drogen.

Yucca angustifolia. — Eine eingehende chemische Studie über diese Pflanze liegt von H. Abbott vor. Ausser den gewöhnlichen Bestandtheilen der Pflanzentheile fand derselbe eine rothe, färbende Substanz, zwei Harze (Yuccal, Pyrophaeal) und in dem Holze der Wurzel ziemlich bedeutende Mengen (8—10 Procent) Saponin. (*Separatabdruck d. Transact. Amer. Philos. Soc. 1886.*)

Stammpflanze des Santelholzes von Venezuela. — Nach neueren Untersuchungen von W. Kirkby ist es wahrscheinlich, dass das Santelholz von Venezuela, über dessen Abstammung bisher wenig bekannt war, von einer Rutacee kommt, wie auch schon Holmes angenommen hatte. Kirkby untersuchte verschiedene Arten und fand die grösste Aehnlichkeit mit Spiranthera odoratissima, besonders in der Form und dem Bau des Blattes, bei welchem die dicht unter der Oberfläche liegenden grossen Oelzellen sehr wichtig sind. (*Pharm. Journ. Transact. 1886. Seite 1065.*)

Fluorescirender Körper in Hydrastis canadensis. — Nachdem Fr. B. Power sich über die Eigenschaften dieses Körpers verbreitet hat, spricht er die Ansicht aus, dass dieser Körper mit dem Hydrastin im chemischen Zusammenhange stände, vielleicht ein Oxy-Hydrastin sei. Obgleich Lyons vor einiger Zeit eine Methode gegeben hat, den Körper zu erzeugen, ist die Isolirung bis jetzt doch noch nicht gelungen. (*Pharm. Journ. Transact. 1886. S. 1092. — Pharm. Rundsch. N. Y.*)

Fouquiera splendens. Ocotilla-Wachs. — H. Abbott hat eine Analyse der Rinde von Fouquiera splendens, einer in Mexico sehr verbreiteten Pflanze aus der Familie der Tamariscineae gemacht. Ausser Gummi und Harz wurde dabei ein Wachs isolirt, welches im Schmelzpunkt und specifischen Gewicht dem Carnauba-Wachs, in seinen übrigen Eigenschaften dem Bahia-Wachs sehr ähnlich war. Es unterscheidet sich vom Carnauba-Wachs durch grössere Löslichkeit in Alkohol, Aether und wässerigen Alkalien; es löst sich in Leinöl, durch welches Carnauba-Wachs nicht gelöst wird. Abbott giebt der neuen Wachsart den Namen Ocotilla, von dem in der Heimath der Pflanze für diese gebräuchlichen Namen. (*Separatabdruck der Amer. Philos. Soc.*)

Mais-Oel. — E. B. Schuttleworth macht Mittheilung über das Oel aus den Samen von Zea Mais, welches bei einem neuen, in Amerika patentirten Process zur Ausbeutung des Kornes auf Stärke u. s. w. als Nebenprodukt gewonnen wird. Das Oel ist von blassgelber Farbe und frisch im Geruch und Geschmack ähnlich dem Mandelöl; es wird jedoch sehr bald ranzig. Sein spec. Gewicht ist 0,92. Mit der Elaidinprobe giebt es orangegelbe Färbung und eine theilweise Erhärtung, mit Salpetersäure (1,420) giebt es eine röthliche Färbung. Die Menge des Oeles, welche durch Extraction mit Aether gewonnen wird, beträgt 11 Procent. Einstweilen soll das Oel, da Reinigungsmethoden noch nicht versucht sind, einen geringen Handelswerth haben, doch dürfte es sonst vielleicht mit Cotton-Oel gleichwerthig sein. (*Canad. pharm. Journ. — Pharm. Journ. Transact. 1886. 1095.*)

Bitterstoff in Vaccinium macrocarpon. — L. Edo Claassen versuchte kürzlich aus der amerikanischen Preisselbeere (Cranberry) Arbutin abzuscheiden. Nachdem er vor einiger Zeit mit den Beeren ein negatives Resultat erhalten hatte, stellte sich jetzt mit dem Kraute ebenfalls ein solches heraus, trotzdem ein Extract desselben mit Phosphormolybdänsäure und Ammoniak die früher für charakteristisch für Arbutin angeführte blaue Farbe gaben. Dagegen erhielt Claassen einen Bitterstoff von glycosidischen Eigenschaften, den er Oxycoccin nennt. Dieser Stoff zeigt viele dem Arbutin zukommende Eigenschaften, auch die erwähnte Blaufärbung mit phosphormolybdänsaurem Ammon. Diese Reaction ist nach Claassen als eine für Arbutin charakteristische demnach nicht mehr aufzufassen. (Sollte nicht doch vielleicht ein Derivat des Arbutins hier vorliegen. Ref.) (*Amer. Journ. Pharm. 1886. 321.*)

Cautschouc in Benzoe. — Charles Schmidt berichtet über eine Probe von Sumatra Benzoe, welche Cautschouc enthielt. Da bei andern Sorten dieser Stoff nicht gefunden wurde, so glaubt Schmidt das Vorkommen auf eine zufällige Verunreinigung zurückführen zu sollen. (*Amer. Journ. Pharm. 1886. 331.*)

Bestimmung von Cocain durch Mayers Reagens. — Einige Zusätze zu dieser schon früher von demselben Verfasser angegebenen Methode werden von A. B. Lyons gemacht. Derselbe hat gefunden, dass die Fällung des Alkaloïds keine vollständige ist, wenn nicht das Reagens im Ueberschuss angewendet wird und beträgt dieser 8,5 Procent von der Lösung. Wäscht man den Niederschlag mit Wasser, welcher kein Mayer'sches Reagens enthält, so löst sich derselbe zum Theil wieder.

Auf Grund zahlreicher Versuche schlägt Lyons vor, bei Titrationen von jedem verbrauchten ccm der halbnormalen Lösung 0,085 ccm abzuziehen.

Es geht aber ferner noch aus der Arbeit hervor, dass die Concentration der Flüssigkeiten ausserordentlich von Einfluss ist auf die Fällung des Alkaloïds, und dass einen praktischen Werth zur Prüfung des Cocaïns resp. zur Werthbestimmung desselben die Methode nur hat, wenn bestimmte Concentrationen vorgeschrieben werden. (*Pharm. Journ. Transact. 1886. 1094.*)

Cacur, ein Brechmittel der Kaffern. — A. B. Bayley beschreibt unter diesem Namen eine von den Kaffern als Brechmittel angewendete Frucht, welche von Cucumis myriocarpus Naud. stammt. Die Pflanze trägt sehr zahlreiche, rundliche Früchte von der Grösse einer Stachelbeere, welche mit kurzen weichen Stacheln besetzt sind. Die Pulpa ist bitter und hat einen Geruch nach Gurken, die Rinde ist weich, lässt sich jedoch schwer abschälen. Weitere Mittheilungen behält sich Bayley vor. Dr. *O. S.*

C. Bücherschau.

Köhler's Medicinal-Pflanzen in naturgetreuen Abbildungen mit kurz erklärendem Text. Atlas zur Pharmacop. German. etc. — Gera. — Untermhaus. — Nach ungewöhnlicher längerer Pause sind wieder drei Hefte — 19, 20 und 21 — erschienen, sicher von den Abonnenten mit Verlangen erwartet und mit Freuden begrüsst. Das 19. Heft bringt auf den beigegebenen vier Tafeln nur Ausländer und zwar Podophyllum peltatum L. — Nordamerika und Canada —, Dammara alba Rumph. — Philippinen und Molukken —, Pilocarpus pinnatifol. Lemaire, Jaborandi — Brasilien — und Cinnamomum Camphora F. Nees et Eberm. — China, Japan etc. — Die Zeichnungen sind von W. Müller und wie immer in der Ausführung musterhaft, auch bezüglich des Farbendruckes vortrefflich gelungen. Dank der gütigen Vermittelung des Herrn Professor Flückiger konnten dieselben nach der Natur ausgeführt werden, einzelne Theile unter Benutzung der Zeichnungen aus Botanical Magazin, wie der von Bentley und Trimen. Dieselben geben wie bisher ein naturgetreues Bild der ganzen Pflanze oder eines blühenden Zweiges und daneben z. Th. in vergrössertem Maassstabe die Blüthen in ihren Entwicklungsstufen, Staubgefässe, Pollen, Früchte, Samen etc. und verdienen die Bemühungen des Verlegers bezüglich Herbeischaffung des erforderlichen Materials alle Anerkennung. Im Text finden wir die Pflanzen mit gleicher Gründlichkeit behandelt. Nach Angabe etwaiger Synonyma, der Familie und der Gattung folgt eine eingehende Beschreibung vom Stamme bis zur Frucht und unter den Rubriken „Anatomisches, Vorkommen und Verbreitung, Namen und Geschichtliches, officinelle Bestandtheile, Litteratur“ wird Alles, was zur Zeit darüber bekannt, unter Benutzung der darauf bezüglichen Werke von Flückiger, Garcke, Husemann, Luerssen etc. besprochen. Das Doppelheft 20 und 21 behandelt den Ceylonischen und den Chineschen Zimmtbaum, Cinnamom. zeylonic. Breyn. und Cinnamom. Cassia Blume. Die Abbildungen von beiden Species fehlen und sollen, wie auch die von den sich in der Besprechung anschliessenden Cinchona-Species (Cinch. Calysaja Wedd. und micrantha Ruiz et Pavon), nachgeliefert werden. Die vier beigegebenen Tafeln zeigen uns Cinchona officin. Hook. fil., Cinchona succirubra Pav., unsere einheimische, schöne Orchis militaris L. und Chondrus crisp. Lyngb. Alles, was wir bei dem 19. Hefte, die Zeichnungen wie auch den Text betreffend, rühmend hervorgehoben, gilt auch für das Doppelheft. Eine sehr erschöpfende Bearbeitung erfahren die Chinarinden unter Zugrundelegung der von Luerssen. Es wird auf die grossen Schwankungen in der Artenaufzählung je nach den verschiedenen Autoren und die Schwierigkeiten der einzelnen, wahrscheinlich durch Kreuzung und sonstige Verhältnisse erzeugten Arten hingewiesen, folgt zunächst die Kuntze'sche Aufstellung nach Flückiger und Garcke — 1) C. Weddellian., 2) Pahudian. How., 3) C. Howardian. Kuntze und 4) C. Pavoniana Kuntze — und eine Charakteristik derselben. Nachdem die Anatomie der Rinden besprochen, folgt die darauf von Garcke gegründete, in der Wittstein'schen Pharmacognosie

gegebene übersichtliche Aufstellung. Hieran schliesst sich die Geschichte derselben — Name, Einführung, Kultur —, eine Aufzählung und Beschreibung der vorzugsweise pharmaceutisch benutzten Rinden nach Flückiger, eine Angabe über Einsammlung, wie Behandlung der Rinden und zuletzt noch eine Besprechung ihrer Bestandtheile unter specieller Berücksichtigung der Alkaloïde.

Den Schluss des Heftes bildet Chondrus crisp. Lyngb., Abbildung nach der Natur, die anatomischen Nebenfiguren nach Luerssen, und wie schon erwähnt, Orchis militar. L., deren nähere Beschreibung das nächste Heft bringen wird.

Möge der Wunsch, den Herr Dr. Hager schon früher bei Besprechung der ersten vorliegenden Hefte kundgab, „dass jeder Pharmaceut auf dieses billige, das Studium der pharmaceutischen Botanik so wesentlich erleichternde schöne Werk subscribiren möge“, wahr werden.

Jena. *Bertram.*

Die Photographie, ihre Geschichte und Entwicklung. Von Wilh. Schmidt, Apotheker. Berlin, Lüderitz'sche Buchhandlung. — Unter diesem Titel bringt Heft 7 der Sammlung gemeinverständlicher wissenschaftlicher Vorträge, herausgegeben von Rud. Virchow und Fr. von Holtzendorff, den Abdruck eines Vortrages, gehalten im Verein für Kunst und Wissenschaft zu Hildesheim, in welchem die Photographie von ihrer ersten Entwicklung durch alle Phasen bis zu ihrem jetzigen Standpunkt geschildert wird. Nachdem im Eingange auf den Einfluss hingewiesen, den die Naturforschung in ihrem Fortschreiten auf alle Gebiete der menschlichen Thätigkeit ausgeübt hat, wird weiter erörtert, wie auch die Kunst der Photographie aus kleinen Anfängen hervorgegangen, zu welcher Vollkommenheit sie sich ausgebildet und welche wichtige Entdeckungen Wissenschaft und Industrie ihr zu danken haben. Weiterhin werden die Arbeiten und Vorgänge im photographischen Atelier besprochen, die theils physikalischen, theils chemischen Processe erklärt und die Hauptzüge des Verfahrens der Reihe nach gekennzeichnet. Alsdann bespricht Verf. alle die verschiedenen photographischen Druckverfahren, die sich nach und nach herausgebildet haben — Lichtdruck, Kupferdruck, Stannotypie und Photolithographie, ferner die Mikrophotographie und Momentphotographie, von denen sich erstere namentlich in den Dienst der Naturwissenschaften, letztere in den der Astronomie gestellt hat. Auch auf die Wichtigkeit, welche die Photographie in den Gerichtssälen ausüben kann, wird hingewiesen, ebenso auf ihre Bedeutung als Trägerin und Vermittlerin der Kunst, insofern sie die Anschaffung getreuer Copien berühmter Meister für billigen Preis ermöglicht, aufmerksam gemacht. Mit dieser kurzen Besprechung wollen wir allen denen, die sich näher für die Photographie interessiren, die fleissige Arbeit empfohlen haben.

Jena. *Bertram.*

Contributions from the department of pharmacy of the University of Wisconsin. Nr. 2. 1886. — Diese schon im vorigen Jahre erwähnten Veröffentlichungen, welche von dem Streben der Amerikaner, auf wissenschaftlichem Gebiete Tüchtiges zu leisten, Kenntniss geben, bringen auch jetzt wieder eine Anzahl schätzenswerther Beiträge, wie „über Opiumkultur in den vereinigten Staaten“, über „Pastinaca sativa“ u. s. w. Wir werden Gelegenheit nehmen, einzelne dieser kleinen Abhandlungen an anderer Stelle zu besprechen und verweisen hier daher nur kurz auf das neue Heft.

Dresden. Dr. *Otto Schweissinger.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 20. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Der Apotheker als Sanitätsbeamter.

Von E. Reichardt in Jena.

Vortrag in der Section für Pharmacie der Naturforscher-Versammlung in Berlin.

Die jüngste Verfügung des Königl. Preuss. Cultusministeriums, betreffend den hygieinischen Theil der ärztlichen Prüfung, lässt erkennen, welche Bedeutung der Gesundheitspflege beigelegt wird; das Schweigen bezüglich einer derartigen Prüfung der Apotheker kennzeichnet aber ferner ebenso deutlich, dass man die wichtigsten ausführenden Kräfte der Hygieine bis jetzt noch nicht in Anspruch nimmt und dürfte deshalb diese Frage, meines Erachtens, bei einer solchen Zusammenkunft, wie sie die Naturforscherversammlung in der Reichshauptstadt bietet, in der Section der Pharmacie nicht unberührt bleiben.

Die Pharmacie steht heute mitten in dem Uebergange von sonst und jetzt und zwar nach zwei Seiten hin, deren jede entscheidenden Einfluss für die Umgestaltung derselben besitzen muss. Die eine Seite, welche wohl naturgemäss an dieser Stelle zurücksteht, ist die Frage der Stellung im Gewerbe. Soll die ausnahmsweise, früher für unumgänglich gehaltene, privilegirte Stellung, wie sie überall für das Gemeinwohl als die beste Form erachtet wurde, aufrecht erhalten werden, oder nicht, ist es mehr entsprechend, wenn die Anlage einer Apotheke nur von der Ausbildung des Anlegenden abhängig gemacht wird, wie die Ausübung der ärztlichen Praxis freigegeben wurde, oder macht es sich nöthig, vorauf eine Uebergangsstellung zu schaffen? Es mag darauf hingewiesen werden, dass die Entscheidung in erster und letzter Linie den heutigen Bedürfnissen des Volkes anzupassen ist; die Aufgabe der Behörden bleibt, diese Forderungen mit den erworbenen Rechten der besitzenden Apotheker in Einklang zu bringen.

Aber selbst die völlige Freigabe des Apothekergewerbes muss um so dringender den nöthigen Grad wissenschaftlicher Ausbildung verlangen, genau so, wie die freigegebene Ausübung der ärztlichen Praxis immer gesteigerte Forderungen, jetzt auch in Beziehung der Kenntniss der Hygieine bedingt.

Die wissenschaftliche Stellung oder Forderung der bestimmten, wissenschaftlichen Ausbildung der Apotheker ist daher die zweite, vielleicht sogar wichtigere Frage bei der vor unseren Augen sich vollziehenden Umgestaltung der Pharmacie. Wie bei dem Arzte der Erwerb die äusserlich beherrschende Lebensfrage, so bei dem Apotheker; die wissenschaftliche Vorbildung ist die staatlich zu fordernde und zu gestaltende Bedingung für die Ausübung der betreffenden Gewerbe. Freigabe des Handels mit Arzneimitteln an nicht genügend vorgebildete Leute schädigt den Apotheker gleichviel, wie die Freigabe der ärztlichen Praxis an nicht Befähigte, schädigt aber in noch weit höherem Grade die der Hülfe Bedürftigen und hat jetzt die seit Alters bekämpfte Kurpfuscherei und den Medikamentenhandel in schönste Blüthe gebracht, von Neuem Zeugniss ablegend für die Schädlichkeit einer solchen Freigabe an nicht befähigte Personen.

Die Heilkunde setzt nach bisheriger Uebung zwei Theile voraus, den einen, die Arzneimittel verordnenden, und den zweiten, welcher dieselben fertigt. Wie Allen bekannt, wurden ursprünglich Medicin und Pharmacie gemeinsam betrieben, erst die Erweiterung derselben in allen Gebieten führte zur nothwendigen Theilung.

Die Medicin bedarf zwar der Verfertiger der Arzneimittel noch ebenso dringend, wie die allgemeine Vermehrung der Apotheken, selbst in Krankenhäusern, Militairanstalten u. s. w., deutlich beweist, aber die Ausbildung ist eine getrennte. Die Medicin hat die Chirurgie, einen früher sehr vernachlässigten Theil, in sich aufgenommen und fast zu dem wichtigsten Zweige herausgebildet, die staatlichen Anforderungen hinsichtlich der Vorbildung und der zu erwerbenden Kenntnisse wurden und werden immer mehr gesteigert und ernster Erwägung unterzogen, wogegen die Pharmacie, trotz der vielfachsten Aussprüche aus dem Fache selbst, beinahe unberücksichtigt bleibt, ein Fehler, welcher schon jetzt bedauerliche Folgen zeigt und dem Fache entfremdet. Die von den Fachleuten selbst wiederholt gestellten Forderungen der Gymnasialreife und längerer Studienzeit werden heute noch für wenig dringend erachtet, worin ausserdem eine Zurückstellung sich bekundet, namentlich gegenüber

der ausübenden Medicin. Die gesetzlichen Prüfungen der Apotheker vernachlässigen wichtigste Theile der Pharmacie geflissentlich, ja liegen weitaus zum grössten Theil nicht einmal in den Händen von Fachgenossen.

Die pharmaceutische Ausbildung beginnt mit einer seit Alters her eingeführten Lehrzeit, welche mit einer behördlichen Prüfung endet, die im Ganzen hohe Anforderungen stellt, weit höhere als z. B. die erste Prüfung des Mediciners im sog. Physicum. Wohl berechtigt dürfte auch für letzteren die Frage sein, ob nicht das Studium zweckmässiger mit einer praktischen Thätigkeit als Heilgehülfe beginnen sollte.

Nach einigen Jahren sog. Conditionszeit, welche, meines Erachtens, jetzt richtiger den Universitätsstudien folgen sollte, beginnt das akademische Studium, welches ganz eigenthümlicher Weise den Schwerpunkt nicht mehr in dem Fache sucht, sondern in der Ausbildung in einzelnen, wichtigen Zweigen der Naturwissenschaften, der Chemie, Botanik unter Uebergehung der Mineralogie u. s. w. Selbst die praktischen Arbeiten werden meistentheils in den Laboratorien der allgemeinen Chemie ausgeführt, ohne jede Berücksichtigung, ja hier und da mit vollkommener, absichtlicher Vernachlässigung der Bedürfnisse des Faches, da der Chemiker von Fach Gymnasialreife besitzen soll und die theoretische Ausbildung, namentlich im Gebiete der organischen Chemie, so hoch anschlägt, dass andere Zweige weniger Beachtung finden.

Die Chemie, aus der Pharmacie entstanden und von derselben ausgebildet, ist jetzt ein besonderer Zweig der Naturwissenschaften geworden, dessen Kenntniss jedem Naturforscher nothwendig ist, jedem Studirenden der einzelnen Zweige, aber hat dadurch ein völlig anderes Gebiet betreten, als früher, wo sie mit der Pharmacie vereint war. Die Ausbildung der Pharmaceuten in diesem Zweige kann mit Erfolg nur in pharmaceutischen Laboratorien stattfinden, oder, wie man die Scheidung jetzt vielfach bezeichnet, in Laboratorien der angewandten Chemie, deren Aufgabe es ist, zu jeder Zeit die Erfordernisse des praktischen Lebens und Faches zu verfolgen, während die allgemeine Chemie ihre Forschungen mehr den wissenschaftlichen Speculationen widmen muss.

Die Behörden haben bei anderen Zweigen längst diesen Anforderungen Rechnung getragen, so bei der Begründung von Professuren für physiologische Chemie, deren praktische und wissenschaftliche

Bedeutung doch sicher nicht geringer anzuschlagen ist, weil sie ihre Arbeiten für ein besonderes Fach gestaltet.

Die pharmaceutische Ausbildung erstrebt vor Allem die Kenntniss der Arzneimittel, ihre Bereitung und Prüfung. So wichtig es ist, die Formeln der Verbindungen und deren Entwickelung zu kennen, was das Studium der allgemeinen anorganischen, wie organischen Chemie voraussetzt, so giebt dies vielleicht wohl Andeutung, nicht aber die Kenntniss der Prüfung selbst, welche nur von erfahrenen, wissenschaftlich begabten Fachgenossen gelehrt werden kann. Die toxicologische Chemie verlangt weit weniger die theoretischen Kenntnisse, als die erfahrene kritische Prüfung auf Gifte, welche abermals von den pharmaceutischen Aufgaben untrennbar ist und bleiben wird.

Die Handhabung des Mikroskopes kann sowohl der Botaniker, wie Anatom oder Zoolog lehren, die Verwendung zur Prüfung der Arzneimittel, der Nahrungsmittel u. dergl. setzt aber ein besonderes Fachstudium voraus, wie der studirende Arzt dieselbe engere Belehrung von seinen Fachlehrern an den Beispielen der Praxis erfährt. Die Kenntniss der Droguen, scheinbar augenblicklich von minderer Bedeutung, setzt nicht nur botanische Studien voraus, sondern vor Allem Einsicht in Handel und Wandel für den gegebenen Zweck, um genügenden Aufschluss zu erhalten. Sie verlangt nach der jetzigen wissenschaftlichen Entwickelung ein umfangreiches praktisches Studium des anatomischen Baues der Drogue.

Doch was können diese einzelnen, weiteren Aufzählungen anders ergeben, als die allen Fachgenossen bekannte Forderung des Fachstudiums. Dass ein Professor der allgemeinen Chemie heutigen Tages andere Aufgaben vor sich hat, die ihm selbst viel wichtiger erscheinen, ist natürlich, aber andere wichtige Fächer als Abtheilungen unter Assistenten zu stellen und von diesen verwalten zu lassen, ist nur als ein Hemmniss der Entwickelung derselben zu bezeichnen, da der eigentliche Dirigent eben andere, ihm wichtiger erscheinende Ziele verfolgt.

Vergleicht man mit diesen einfachen Grundlagen die heutige pharmaceutische Staatsprüfung, so beginnt dieselbe mit schriftlichen Aufgaben im Gebiete der allgemeinen Chemie und Botanik. Die schriftliche Bearbeitung soll vor Allem zeigen, dass der Betreffende darin genügend geübt sei. Die Gegenstände liegen öfters ziemlich entfernt vom pharmaceutischen Fache, der Examinator wählt

gern Fragen der theoretischen Chemie und der Examinand findet bei der ersten, gefürchteten Stufe der Prüfung keineswegs wichtige Fragen des Faches, sondern Arbeiten, welche je nach der Fassung Nebenfächern angehören und oft ein ganz anderes, ihm fernliegendes, weitergehendes Studium bedingen. So bei dem öffentlichen Schluss des Examens, wo allgemeine Physik, Chemie und Botanik geprüft werden und ein Zuhörer gewiss nicht errathen kann, dass es sich hier um eine Prüfung von Apothekern handele, wenn nicht endlich einige wenige Fragen in Gesetzeskunde pharmaceutische Gegenstände berühren. Nur in sehr wenigen Fällen führt den Vorsitz der pharmaceutischen Prüfung ein Pharmaceut oder ein Professor der Pharmacie, und auch in den einzelnen Zwischenabtheilungen überzeugt man sich sehr bald, dass deren Einrichtung keineswegs das Fach genügend berücksichtige und noch weniger die oft von Nichtsachverständigen geübte Handhabung.

Um mit einem Beispiele diese Andeutungen zu belegen, mag hervorgehoben werden, dass es völlig gleichgültig ist, welche Art der Mischung dem angehenden Chemiker geboten wird, an jeder ist es schliesslich möglich, den analytischen Gang zu studiren und zu lernen, es gehört nur nach der einen oder anderen Weise mehr oder weniger Zeit dazu. Ein wohl berechtigter Vorwurf der Technik ist es, dass die heutigen Tages ausgebildeten Chemiker viel zu wenig praktische Erfahrung von der Universität mitbringen und meist völlig einseitig ausgebildet sind. Wird nun für den studirenden Apotheker ein Gemisch besonderer Stoffe, von Giften, von Verfälschungen u. dergl. gewählt, d. h. giebt man Beispiele der pharmaceutischen Erfahrung entsprechend, so wird nicht nur das allgemeine Studium gelehrt, sondern auch die praktische Bedeutung für die spätere Lebensthätigkeit damit verbunden.

Die sog. Gifte sind auch nur Elemente oder deren Verbindungen, aber um sie genau kennen zu lernen, muss man mit denselben praktisch gearbeitet haben; die Verunreinigungen und Verfälschungen sind auch nur stofflicher Natur, aber sie aufzufinden in der oder jener Mischung, erheischt Erfahrung, wie sie nur von wirklichen Fachgenossen geboten werden kann. Der Arzt erwirbt sich seine Kenntnisse auch bei Fachgenossen.

Man wendet ein, dass die Apotheke eigentlich mehr ein Kaufladen sei, worin fremde Erzeugnisse theuer vertrieben würden und jeder andere Krämer das Gleiche und billiger leisten werde, verkennt

aber dabei völlig den Stand und die Bedeutung der Apotheke als unentbehrliches Glied der Heilkunde.

Um sich die Erlaubniss der Ausübung der ärztlichen Praxis zu verschaffen, verlangt der Staat die bekannten, sich stets steigernden Anforderungen; der fertig gebildete Arzt begnügt sich selbst vielleicht damit, ein oder zwei Vorschriften seiner früheren Lehrer tagaus tagein zu verordnen, wozu gar kein Studium nöthig gewesen wäre, und dennoch ist es unumgänglich, die Anwendung auch dieser einfachsten Arzneien seinen sachverständigen Kenntnissen anheim zu geben, genau wie von dem Apotheker verlangt wird, dass er die Kenntniss der von ihm vertriebenen Arzneimittel bezitze und die volle Verantwortlichkeit über den Zustand derselben trage, was keine geringere wissenschaftliche Ausbildung beansprucht, als das Studium der Medicin sie voraussetzt. Die täglich wechselnde Empfehlung und Anwendung von Arzneistoffen, namentlich aus dem Gebiete der organischen Chemie, setzt eine ebenso vorschreitende Ausbildung voraus und ist nur durch sorgfältigste Aufmerksamkeit zu überwachen, um vor Fälschungen und absichtlichen oder unabsichtlichen Verunreinigungen zu bewahren, damit der Arzt wenigstens das erlangt, von dessen Wirkung er sich Hülfe für die leidende Menschheit verspricht. Gleichviel, ob selbst oder von Anderen bereitet, der Apotheker muss unter allen Umständen der Verantwortliche bleiben, genau wie der Arzt bei der Verordnung ein und desselben Arzneimittels.

Obgleich mit Recht von der Medicin äusserlich geschieden, kann die Entwickelung der Pharmacie dennoch nicht anders stattfinden, als den Anforderungen der ersteren folgend.

Betrachten wir nunmehr die von dem Königl. Cultusministerium jüngst veröffentlichten Grundlagen für Prüfung in Hygieine, so dürften wohl mehrere derselben gleichzeitig und vorwaltend der Pharmacie zugehören.

Ohne den Wortlaut hier wiederzugeben, mag es genügen, dass von den 30 angeführten Gegenständen die ersten 9 betreffen: Klima, Luft, Boden, Wasser, Nahrungs- und Genussmittel, Fleisch, Milch, Butter, Käse, Getreide, Wein, Bier, Branntwein, und dass hierbei z. B. verlangt wird, bei dem Wasser die Bezugsquellen, physikalisch-chemische Eigenschaften, Verunreinigungen, Nachweis letzterer, Mittel zur Reinigung desselben zu kennen, bei Wein, Bier und Branntwein: Bereitung und chemische Beschaffenheit derselben,

künstliche Behandlung der Weine (Gallisiren, Petiosiren), Weinverfälschung u. s. w. Auch unter den folgenden Artikeln finden sich Fragen, deren Erledigung dem Arzte allein unmöglich ist, so unter 17: Gewerbe-Hygieine, schädliche Einflüsse in Fabriken und Bergwerken, Schutzmaassregeln; unter 27: Desinfection und Desinfections-Mittel. Sollte wirklich der Arzt alle diese Fragen auch praktisch erledigen, so würde derselbe mit ganz anderen und ihm fremden Arbeiten überhäuft werden nur zum Nachtheile für die eigentliche ärztliche Thätigkeit selbst. Einem Arzte chemische Prüfungen zuzumuthen mit den unabweisbaren Folgerungen und Beweisen, setzt ein umfangreiches chemisches Studium voraus und könnte nur auf Kosten seines eigentlichen Berufes geschehen. Bei der Neuheit und raschen Entwickelung des Gebietes der Gesundheitspflege ist es meines Erachtens ein Fehlgriff, dem Arzte die Ausführung und Ueberwachung allein aufzubürden, der wahrscheinlich grössere, ausführende Theil muss den für diesen Zweck gleichfalls auszubildenden und zu prüfenden Apothekern zufallen, oder liegt es in der Absicht, besondere Chemiker für Hygieine anzustellen? Dies würde nur ein Verkennen der allgemeinen Bedeutung der Hygieine sein; jeder Arzt bedarf zu seiner Stütze und Hülfe einen bezüglichen Sachverständigen und diese können einzig und allein die Apotheker ihm gewähren, welche, stets vertraut mit den örtlichen Verhältnissen, die nothwendige Ergänzung bilden.

So erscheint auch in diesem Theile der Heilkunde der Apotheker als unentbehrliches Glied der Verwerthung und weiteren wissenschaftlichen Ausbildung der Gesundheitspflege, deren Handhabung nicht nur umfangreicheres Studium voraussetzt, sondern auch die vom Staate anzuerkennende Stellung als Hygieiniker. Wer die Ausführung solcher Erfahrungen der Neuzeit thatsächlich kennt, wird wissen, welch wichtigster Theil stets dem Apotheker zufällt; leider ist von behördlicher Seite auch hier hinsichtlich der Stellung der Apotheker noch nichts geschehen und sicher würde diese nothwendige Erweiterung und Ausbildung die Frage über die Zukunft des Apothekergewerbes klären helfen, wie sie dem Arzte behülflich war, seine Stellung im Staate zu begründen, über deren Wichtigkeit und Unentbehrlichkeit jetzt kein Zweifel mehr erhoben wird.

Man kann nicht sagen, dass das Fach selbst diese nothwendige Entwickelung der Pharmacie verkenne, es war eine der ersten Aufgaben von Commissionen des vereinten deutschen Apothekervereines,

die Bildungsfrage zu erörtern; das Ergebniss, längst den hohen Behörden unterbreitet, verlangt Gleichstellung in der Ausbildung mit anderen Zweigen der Naturwissenschaft, namentlich der Medicin, Gymnasialreife, verlängertes akademisches Studium und Einführung besonderer Prüfungen, ähnlich dem Physicate der Aerzte. Diesem letzteren Verlangen gab sogar die vorjährige Section der Pharmacie in Strassburg beredten Ausdruck. Der deutsche Apothekerverein hat ferner eine Pharmacopöe-Commission errichtet, welche namentlich die in so grosser Zahl auftretenden neuen Arzneimittel vorführt, um deren Aechtheit und Unverfälschtheit zu erkennen und hat dadurch den staatlichen Forderungen wesentlich vorgearbeitet und Hülfe geleistet.

Diesen Forderungen und Fortschritten müsste doch endlich Rechnung getragen werden; bestimmt würde die Frage der gewerblichen Stellung des Apothekers weit rascher sich erledigen lassen, wenn man zuerst die wichtigste, wissenschaftliche Ausbildung im Fache gemäss den Fortschritten und Anforderungen der Heilkunde ordnete. Die jetzt vielfach geplante und ausgeführte Uebertragung von mannigfaltigen Untersuchungen auf den Arzt hat schon zu einer vollständigen Ueberbürdung desselben geführt und jeden Augenblick kann man sehen, wie er gezwungen wird, den Apotheker als ausführenden Collegen heranzuziehen; freilich setzt diese Anforderung an den Apotheker voraus, dass man endlich behördlich den Gesichtspunkt aufgebe, das akademische Studium desselben nur als weitere Ausbildung in den Fächern der allgemeinen Naturwissenschaft zu betrachten. Das Studium muss auch hier ein vollständiges Fachstudium bleiben mit reichlichster Benutzung der Grundlagen naturwissenschaftlicher Bildung.

Ein anderer, oft gehörter Einwurf, namentlich gegenüber der Vertretung auf der Universität, ist der Mangel wissenschaftlicher, theoretischer Ziele. Dieser Einwurf ist völlig haltlos und völlig unbegründet. Die Naturwissenschaften fussen auf das Experiment, auf die ununterbrochene praktische Thätigkeit, deren Erklärung und wissenschaftliche Deutung dem Einzelnen überlassen bleiben muss; sicher werden die heutigen Chemiker von Fach nicht den Ausspruch geben können, dass die praktische Thätigkeit des Apothekers keine wissenschaftlichen Ergebnisse geliefert habe; dies hiesse sich den eigenen Boden unter den Füssen abziehen. Jeder mit den Naturwissenschaften Vertraute und emsig Arbeitende bildet ein Glied der

naturwissenschaftlichen Forschung, die sich nur wenig umgestaltet für die Anforderungen des besonderen Faches. Die Aufgaben für das heutige Studium der Pharmacie im Gebiete der Heilkunde und vor Allem auch der Gesundheitspflege bergen aber überreich Keime für die höchsten wissenschaftlichen Ziele, deren Erstreben noch niemals unserem Fache fremd gewesen ist!

Zur Geschichte der ältesten Beziehungen zwischen Ostasien und dem Abendlande.

In Betreff dieser Beziehungen treffen wir lehrreiche Erörterungen in der Schrift:

China and the Roman Orient: Researches into their ancient and mediaeval relations as represented in old Chinese records. By F. Hirth, Ph. D. Leipsic & Munich: Georg Hirth. Shanghai and Hongkong: Kelly & Walsh. 1885. — 329 S. (China und der Orient der Römer; Untersuchungen über die Beziehungen derselben im Altertum und Mittelalter nach Angabe chinesischer Chroniken.)

Die chinesischen Geschichtsquellen leiden an dem grossen Übelstande der Übertreibung und Unzuverlässigkeit in noch viel höherem Grade als viele abendländische Darstellungen; dass die ersteren zum Theil sehr weit, bis in das dritte Jahrtausend vor unserer Zeitrechnung, zurückreichen, steht doch ausser allem Zweifel. Die Astronomen haben bekanntlich chinesische Angaben über eine Sonnenfinsternis mit Sicherheit auf das Jahr 2158 vor Christi Geburt zurückzuführen vermocht. Es ist daher eine in vielfacher Hinsicht anziehende Aufgabe, zu untersuchen, wie und wann nicht ein bestimmter Einfluss, aber doch wenigstens eine früheste Kunde dieser Cultur des fernsten Ostens in Westasien oder gar in Europa zu erkennen ist. Die eine Seite dieser Fragen ist wohl ziemlich vollständig aufgeklärt, die abendländische Geschichtsforschung hat die ältesten Überlieferungen der altgriechischen und altrömischen Zeiten längst gesammelt, gesichtet und erläutert, welche auf mehr oder weniger mittelbare Beziehungen des Südens von Europa zu dem alten China hinweisen. Sehr viel schwieriger ist die andere Seite der Aufgabe zu behandeln, nämlich in der alten chinesischen Lite-

ratur die frühesten Nachrichten aufzusuchen, welche einigermassen auf das Abendland hindeuten. Ohne Zweifel sind noch lange nicht alle bezüglichen Quellen der chinesischen Geschichte erschlossen und die Angaben der bereits zugänglich gemachten Werke setzen der Deutung oft die allergrössten Schwierigkeiten entgegen, welche ganz ungewöhnliche Anforderungen an den Scharfsinn der Erklärer stellen. So ist es ja erst den neueren Bearbeitern von Marco Polo's Reisebericht, Pauthier[1] und Yule[2], gelungen, die Bedeutung desselben klar zu legen und ebenso erfolgreich hat auch Bretschneider,[3] durch einen langjährigen Aufenthalt in Peking wie durch ausgezeichnete naturhistorische und philologische Kenntnisse unterstützt, in mehreren Schriften über alte Beziehungen zwischen Ostasien und Europa Licht verbreitet. In ähnlicher Weise ausgerüstet tritt auch der Verfasser des vorliegenden Werkes an seine Aufgabe heran, bei Ritschl und Haupt philologisch geschult und während seiner Studien in China selbst, mitten im chinesischen Leben und Treiben, in Shanghai weilend und theilnehmend an den Geschäften der grossen Handelsstadt.

Es kann nicht die Aufgabe dieser wenigen Zeilen sein, den gelehrten Untersuchungen des vorliegenden Buches eingehender zu folgen, sondern es soll hier nur herausgehoben werden, was vom pharmaceutischen Standpuncte aus von besonderem Interesse sein kann. Nehmen wir z. B. eines der Ergebnisse des Verfassers als endgültig bewiesen an, dass nämlich unter dem Westlande Ta-ts'in der alten Chinesen (ungefähr 2 Jahrhunderte vor bis 5 Jahrhunderte nach Christus), Fu-lin im Mittelalter, Syrien und auch wohl bisweilen Ägypten und Kleinasien zu verstehen sei. Hiernach erscheint es auch gerechtfertigt, in dem Hafen gleichen Namens (Ta-ts'in) einen Handelsplatz am Busen von Akabah, Sinus Ailaniticus der Alten, östlich vom Sinai zu erblicken, also wohl das heutige Elath. So sehr interessant auch Hirth's bezügliche Beweisführung erscheint,

---

1) Flückiger, Pharmakognosie S. 1015.

2) Ebenda.

3) Z. B. in der Abhandlung: On the study and value of Chinese Botanical works, in Chinese Recorder, Foochow 1870, 1871. — Early European researches into the Flora of China, Shanghai 1881 und Botanicon Sinicum, London 1882 (leider noch unvollendet) gewähren ebenfalls Aufschlüsse in geschichtlicher Hinsicht.

so kann doch hier von einer nähern Erörterung derselben nicht die Rede sein.

Gewiss darf man annehmen, dass sich die Handelswege, welche die Chinesen einschlugen, um nach Ta-ts'in zu gelangen, im Laufe der Jahrhunderte veränderten, wie ja auch überhaupt die Bedeutung von Ta-ts'in selbst keineswegs die gleiche blieb, aber doch wohl immer auf die vorderasiatisch-ägyptischen Länder bezogen werden muss. Bestand ein Handelsverkehr zwischen China und dem europäischen Abendlande, so ist wohl, wie der Verfasser vermutet, in einer römischen Gesandtschaft, welche im Jahre 166 unserer Zeitrechnung nach China reiste, vielmehr eine private Handelsexpedition zu erkennen, als eine diplomatische Sendung. In China wiederholt gefundene römische Münzen mögen auf diese Art dorthin gelangt sein; sogar Musicanten und Schauspieler aus Ta-ts'in gelangten einmal, im I. Jahrhundert unserer Zeitrechnung, nach dem fernen Osten, wenigstens bis zu der heutigen Südprovinz Chinas, dem reichen Lande Yünnan, wo nachweislich Waren aus Ta-ts'in eingeführt wurden. Im III. Jahrhundert scheint unter Ta-ts'in in China auch Ägypten verstanden worden zu sein; die Chinesen kannten damals die Häfen der Westküste des Rothen Meeres, wussten sogar um den Nil und hatten Kunde von einem andern grossen Meere, höchst wahrscheinlich dem Mittelmeere. Disan oder Ch'ih-san, eine Stadt an jenem grossen Meere, hält der Verfasser für Alexandrien; in anderen, ebenfalls höchst merkwürdigen geographischen Angaben der altchinesischen Literatur mögen die Forscher vom Fache die Aufforderung zu erneuten Erörterungen erblicken, deren Endergebnisse noch abzuwarten sind.

Die chinesischen Berichte heben hervor, dass das Land Ta-ts'in ähnliche Transporteinrichtungen besitze, wie die Posten China's. Der Verfasser knüpft daran den Nachweis, dass die in jenen Berichten erwähnten Wegelängen nicht mit den römischen Meilen, sondern mit den Parasangen Persiens übereinstimmen, obwohl das Wegemass Li der alten Chinesen den Stadien des classischen Altertums in Europa entspricht. Die Parasange übrigens bedeutete ursprünglich ein Zeitmass, daher die Länge der später als Parasange bezeichneten Wegstrecke je nach der Bodenbeschaffenheit und je nach der Art der Bewegung wechseln musste, wie es ja heute noch in manchen Ländern üblich ist, Entfernungen nach „Stunden“ anzugeben.

Plinius gedenkt nachdrücklich[1] VI, 23 (26) 101, der Millionen, welche alljährlich aus dem römischen Reiche nach Indien gehen, und des hundertfachen Gewinnes, den der Verkehr mit Indien abwerfe. Ohne Zweifel war Seide der wichtigste Ausfuhrartikel Chinas, ferner Eisen. Im ersten Jahrhundert nach Chr. wurden Zinnober und Wolle aufgezählt als Gegenstände der Ausfuhr der Provinzen, welche heute Kansu, Shensi und Ssu-chuan heissen. Hu-pei und Chiang-su lieferten Häute und Leder, Chiang-nan gewisse Holzsorten und Pfeile aus Bambu, noch andere Provinzen Firnis, Seide, Hanf. Seide war in der römischen Welt sehr hoch geschätzt; gewiss gingen dafür ganz bedeutende Summen nach China. Doch wurde auch wohl einiger Tauschhandel zur Ausgleichung benutzt. Als Producte des Westens (Ta-ts'in) werden angeführt Glas, Gewebe, Teppiche, Edelsteine. Auch Plinius macht auf die Bedeutung des Glases als Ausfuhrgegenstand aufmerksam. Die Chinesen schätzten rothes Glas am höchsten, führen aber auch noch fleischfarbenes, weisses, schwarzes, grünes, gelbes, blaues, braunrothes Glas an. Po-li heisst das durchsichtige, Liu-li undurchsichtiges Glas, aber auch wohl an letzteres erinnernde Steine; Hornblätter, Porzellan, Steingut (?) heissen ebenfalls Liu-li. Um das Jahr 424 nach Christus wurde aber die Glasfabrication auch in China eingeführt — also wohl eines der wenigen Beispiele aus früher Zeit, wo die Chinesen von den westlichen Barbaren lernten. Viel früher kam das Glas vermutlich aus der Gegend von Sidon, wurde zu Lande an den älanitischen Busen (Golf von Akaba, östlich vom Sinai) gebracht und ging von da über Ceilon nach Ostasien, besonders nach Annam und China.

Eine bedeutende Stelle unter den kostbaren Gegenständen, welche das alte China aus dem fernen Westen, ohne Zweifel namentlich aus Syrien, empfing, nahmen die Edelsteine ein. Schon zu Homer's Zeit war Syrien wegen solcher berühmt. Unter diesen war auch der Bergkrystall begriffen, womit man in China Wände und Säulen der Paläste zu verzieren liebte. Es ist nicht möglich nachzuweisen, was die anderen von den chinesischen Chronisten genannten Edelsteine waren. Viel Aufhebens machen sie z. B. von dem Steine Yeh-kuang-pi, dem „bei Nacht leuchtenden Juwel“. Plutarch und Herodot erzählen ebenfalls von Steinen, welche

1) Littré's Übersetzung (Paris 1877) pag. 256.

bei Nacht leuchten, also wohl durch Insolation leuchtend wurden. Corallen und Perlen fanden von den Küsten des Rothen Meeres ihren Weg nach China. Auch Webstoffe, namentlich purpurn gefärbte[1] gingen dorthin.

Huo-huan-pu, d. h. Kleiderstoff, welcher durch Feuer gereinigt wird, war offenbar Gewebe aus Asbest, wovon ja auch bei Plinius, XIX. 1 (4), 19 und folg., die Rede ist.[2] Die Chinesen kannten diese schon ein Jahrtausend früher und hielten den Asbest für das Haar eines Thieres; doch zeigt die im XIII. Jahrhundert, zu Marco Polo's Zeit, in China gebräuchliche Bezeichnung Shih-jung, d. h. Steinwolle, dass dort nunmehr die mineralische Natur des Asbestes bekannt war.

Das Land Ta-ts'in sandte ferner gewobene, gestrickte und gefärbte, auch mit Goldfäden durchwirkte Gewandstoffe nach China; aus den kurzen Andeutungen, welche die bezüglichen Nachrichten begleiten, schliesst der Verfasser, welchem offenbar in diesen Dingen auch ein kaufmännisches Urteil zusteht, dass jene Fabricate aus den altphönikischen Sitzen der Textilindustrie und aus Alexandria stammten. Dagegen kam wohl schon damals Seide aus China nach dem Abendlande.[3]

Von besonderem Interesse ist der aus Ta-ts'in in China eingeführte Stoff Su-ho, worunter Storax zu verstehen ist, wie Daniel Hanbury (Science Papers, 1876, p. 143) längst bewiesen hat. Der heute noch in China über Bombay eingeführte Artikel Su-ho-yu ist nichts anderes als flüssiger Storax.

Über den letzteren findet sich eine merkwürdige Auskunft in der um das Jahr 629 unserer Zeitrechnung von Chung T'ien-chu verfassten chinesischen Schrift Liang-shu, welche Hirth in der Ursprache und in Übersetzung (S. 47) mitteilt. Hier wird bestimmt angegeben, dass der Storax durch Mischung und Kochen wohlriechender Bäume erhalten werde und keineswegs ein natürliches Product sei. Die Bewohner von Ta-ts'in pressen den Saft aus und stellen so den Balsam Hsiang-kao her. Die Rück-

---

1) Als Farbstoff scheint den Alten die im Mittelmeer vorkommende Roccella phycopsis Acharius gedient zu haben.

2) Littré's Übersetzung I. 714 „Linum vivum“ und II. 561.

3) Vergl. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter II (1879) 649, auch Neumann, Orientalische Seide im Mittelalter. Österreichische Monatsschrift für den Orient 1881. 112.

stände verkaufen sie fremden Händlern. So geht die Droge durch viele Hände bis sie China erreicht und dann bei weitem nicht mehr so wohlriechend ist.

Dieses ist also wohl die früheste Nachricht über flüssigen Storax oder mindestens dürfte sie gleich alt sein, wie die kurze Erwähnung bei Aëtius[1] und merkwürdig genug deutet der Chinese, wenn auch nur sehr kurz, doch unzweideutig eine Darstellungsweise des Styrax an, welche sich doch wohl nur auf Liquidambar und nicht auf Styrax officinalis beziehen kann. Dass aber von verschiedenen wohlriechenden Bäumen die Rede ist, welchen der Balsam abgewonnen werde, erklärt sich vielleicht, aber freilich nicht ungezwungen, durch die Annahme, dass der Chinese gleichzeitig auch von Styrax officinalis gehört haben möge.

Ist unter Ta-ts'in, wie Hirth sehr einleuchtend darthut, auch Syrien zu verstehen, so stimmt diese Annahme sehr gut mit der im Liber pontificalis[2] angegebenen Herkunft des Storax aus Isauria überein. Darin mag ja umgekehrt auch zur Unterstützung Hirth's ein Grund mehr erblickt werden, Ta-ts'in auf Syrien zu beziehen.

In Schriften aus dem III. Jahrhundert nach Chr. kommt auch unter den Producten des Westens Hsün-lu-hsiang vor, ein Ausdruck, welcher auf das türkische ghyunluk für Weihrauch hinweist.

Aus Ta-ts'in kamen auch Chih-chia, „Fingernägelblüthen“, nach China, d. h. die Blätter, nicht die Blüthen, der Lawsonia inermis L. (L. alba Lamarck), Familie der Lythraceae, eines von Nordafrica bis Südasien verbreiteten Strauches, welcher in der mohammedanischen Welt als Henna sehr bekannt ist. Frauen und Kinder lieben es, sich die Fingernägel mit Henna gelb zu färben, in manchen Gegenden wenden auch die Männer denselben Stoff zur Verschönerung der Hände, Füsse, des Haupthaares und des Bartes an, ja sogar Mähnen und Schwänze der Pferde werden mit Henna behandelt. Diese Gebräuche waren schon im ägyptischen Altertum zu Hause, wie sich an manchen Mumien erkennen lässt, und auch in den alttestamentlichen Schriften ist davon die Rede. In der südchinesischen Provinz Kwang-tung, wo Lawsonia viel angebaut wird,

---

1) Vergl. meine Pharmakognosie 120—122.
2) Ebenda 121.

schmücken die Frauen übrigens auch ihren Haarputz mit den hübschen Blüthen der Henna.

Das Wort Jasmin, welches dem arabischen und persischen Ausdrucke jâsamîn nachgebildet, in die europäischen Sprachen übergegangen ist, findet sich auch im chinesischen Yeh-hsi-ming (Ya-siming) wieder. Der Jasminstrauch wurde durch die Hu-jen (Araber?) schon frühzeitig nach China gebracht; um das Jahr 300 nach Chr. wird desselben in chinesischen Chroniken gedacht.

Im Jahre 667 nach Chr. brachte eine Gesandtschaft von Westen Ti-ye-ka (Téyaka nach alter Aussprache) nach China. Im Gegensatze zu frühern Erklärern erblickt Hirth darin Theriak, für welche Deutung er eine Reihe von, wie es scheint, sehr zutreffenden Gründen beibringt. Dieses schon im Altertum berühmte und berüchtigte Präparat wurde nach Plinius, XXIX. 1 (8) 24 und 4 (21) 70, aus mehreren Hundert Stoffen gemischt: „excogitata compositio luxuriae“.[1] Unter diesen Ingredientien nahm bisweilen das Opium eine so hervorragende Stelle ein, dass in spätern Zeiten Theriak geradezu Opium bedeutete.[2] Der beste Theriak kam nach den altarabischen Schriftstellern aus dem untern Mesopotamien; neben demselben dienten auch Präparate aus Benk,[3] d. h. Hyoscyamus und auch aus Hanf. Das letztere Betäubungsmittel, ebenfalls aus westlichen Gegenden eingeführt, war im IV. Jahrhundert in China bekannt.[4]

Spät römische Schriftsteller führen Gesandtschaften an, welche aus dem fernen Osten Asiens, aus „Indien“, nach Rom oder Constantinopel gekommen seien. Der Verfasser schliesst aus dem gänzlichen Schweigen der chinesischen Chroniken, dass es sich hierbei jedenfalls nicht um amtliche Beziehungen Chinas zu dem Abendlande handeln könne. Die chinesische Literatur gibt bestimmt an, dass Kan Ying, im Jahre 98 unserer Zeitrechnung, der erste Chinese gewesen ist, welcher westwärts bis T'iao-chih, d. h. bis in die Küstenländer des Persischen Golfes, vorgedrungen sei; sollten Chinesen schon früher so weit oder noch weiter vorwärts gereist sein,

---

1) Littré's Übersetzung II, pag. 40. 301. 308.

2) Flückiger, Pharmakognosie 173.

3) Aus dem persischen Beng. Dymock, Vegetable Materia medica of western India. Bombay 1886. 629.

4) Doch wissen wir, dass dieses schon weit früher der Fall war; siehe Flückiger, l. c. 713.

so musste dieses aus eigenem Antriebe, nicht in staatlichem Auftrage geschehen sein. Denn die amtlichen Aufzeichnungen der Chinesen sind in solchen Dingen sehr vollständig und weit zurückreichend. Der römische Schriftsteller Florus, zu den Zeiten Trajan's und Hadrian's ein geschätzter Geschichtschreiber, erwähnt unter den Gesandten, welche Augustus empfing, auch Serer, in welchen Chinesen erblickt werden mögen. Diese konnten wohl mit Gesandten Indiens nach Rom gereist sein, aber sicherlich nur aus eigenem Antriebe.

Eine einzige amtliche Sendung nach Westen ist in den chinesischen Chroniken angedeutet und mit dieser hat es eine eigenthümliche Bewandtnis. Ein syrischer Kaufmann, von den Chinesen Ts'in-lun genannt, war zwischen 222 und 252 nach Cochinchina gelangt und von dort an den Herrscher von Wu in Südchina gesandt worden. Dieser verlangte von Ts'in-lun Auskunft über seine Heimat und liess ihn durch Liu Hsien, einen Beamten aus Kuei-chi, jetzt Chekiang im Osten Mittel-China's, nach Ta-ts'in zurückbegleiten. Ts'in-lun nahm als besondere Merkwürdigkeit zehn Zwergpaare schwärzlicher Leute aus der Provinz Kiang-nan mit; aber von dem Erfolge der Reise Ts'in-lun's ist nicht weiter die Rede, weder in den Aufzeichnungen der chinesischen Geschichtschreiber, noch sonstwo. Bei dieser Gelegenheit macht Hirth auf die Verstösse aufmerksam, welche sich Pauthier, ein vielgenannter Sinologe, Übersetzer Marco Polo's, bei seinen Arbeiten über China hat zu Schulden kommen lassen, so dass Pauthier's Angaben nur mit grösster Vorsicht aufzunehmen seien.[1]

Wer einigermassen die grossen Schwierigkeiten berücksichtigt, welche sich dem Verständnisse chinesischer Chroniken entgegenstellen, namentlich da wo es auf die Deutung geographischer und naturwissenschaftlicher Angaben ankommt, wird dem Verfasser des vorliegenden Buches für seine Bemühungen in hohem Grade dankbar sein. Es bietet für die Geschichte der Drogen, wie z. B. die Aufschlüsse S. 47 über Storax zeigen, sehr werthvolle neue Anhaltspuncte, in welchen sich in überraschender Weise das frühe Mittelalter des Abendlandes und die alt-chinesiche Geschichte die Hand

1) Zu dieser Überzeugung bin ich nach brieflichem Verkehr und persönlicher Bekanntschaft mit Pauthier auch gelangt, obwohl mir die Kenntnis der chinesischen Sprache abgeht. — Vergl. immerhin meine Pharmakognosie pag. 1015.

reichen. Hirth spricht es wiederholt aus, dass seine Arbeit[1] nur einen Anfang kritischer Behandlung der Schriftwerke letzterer Art darstellt. Nach der in seinem Buche vorliegenden Probe, aus welcher hier nur eben die vom pharmaceutischen Standpuncte aus am meisten in die Augen fallenden Ergebnisse erwähnt werden konnten, dürfen wir wohl den Wunsch und die Hoffnung ausdrücken, mit ferneren derartigen Gaben erfreut zu werden. Dergleichen sind um so höher zu schätzen, je seltener es vorkommt, dass sich zu der unerlässlichen philologischen Durchbildung auch die so sehr wünschenswerthe naturwissenschaftliche Einsicht gesellt, deren Mangel sonst so manches verdirbt, was mit grösster Gelehrsamkeit unternommen wird.

F. A. Flückiger.

Mittheilungen über Gesundheitspflege.

Von E. Reichardt in Jena.

Beseitigung der Abfallstoffe durch Berieselung oder Abfuhr.

Anlass zu dieser Besprechung bietet in erster Linie der von O. Helm in Danzig gegebene Bericht[2] über die Erfolge der Berieselung daselbst, sowie die theilweise sehr einseitige Auffassung dieser wichtigen Frage an einzelnen Orten, welche an die Beseitigung der Abfallstoffe im Grossen herantreten oder heranzutreten gezwungen sind.

Die Gesundheitspflege beruht grossentheils mit auf der Voraussetzung, dass alle der Fäulniss geeigneten Stoffe in möglichster Kürze aus der Nähe menschlicher Wohnungen entfernt werden, demnach namentlich die thierischen Abfallstoffe. Gerade die neueste Epidemie der Cholera, wie sie so heftig im Süden Europas auftritt, zeigt wieder auf das Bestimmteste den Zusammenhang mit dem Schmutze der Wohnungen und Strassen. Die Verbreitung der gefürchteten Krankheit wurde stets durch die Unreinlichkeit der menschlichen Umgebung gefördert und bewirkt, so dass dadurch nur eine Bestätigung der früheren Erfahrungen erhalten wurde.

---

1) Vergl. auch R. von Scala's Besprechung derselben in der Österreichischen Monatsschrift für den Orient 1885. 278.

2) Separat-Abdruck aus den Schr. der Naturf. Gesellschaft zu Danzig. N. F. Bd. VI, H. 1.

Wo diese wichtige Frage der Reinlichkeit ernst und umfassend erledigt wurde, zeigte sich alsbald die wohlthätige Wirkung und Danzig ist in dieser Hinsicht mit Recht als Muster aufgestellt und angesehen worden, indem hier zuerst in Deutschland Quellwasserleitung, Kanalisation und Beseitigung der Abfallstoffe durch Berieselung in unmittelbarer Folge eingeführt wurden und alsbald den früheren Seuchenheerd beseitigten.

Unverkennbar sind diese Einrichtungen und Anlagen von der grössten örtlichen Wichtigkeit, werden aber leider eben so oft mit örtlicher Leidenschaft bekämpft und besprochen, so dass es schwer wird, eine sachgemässe Erörterung zu finden. In dieser Hinsicht wird z. B. in der Reichshauptstadt Berlin sehr heftig für und wider gekämpft und gewiss sehr oft die ruhige Besprechung verhindert, aber auch an anderen Orten gehören diese Fragen zu denjenigen des Tages. Um so grössere Wichtigkeit erlangt daher Danzig in seinen schon länger beendeten Einrichtungen, über welche eben so verschiedene Ansichten ausgesprochen worden sind. O. Helm hat von Anfang an chemische Untersuchungen des Abfall- und Rieselwassers vor und nach der Verwerthung ausgeführt, weshalb es wohl gestattet sein mag, den grössten Theil seiner letzten Veröffentlichung wörtlich wiederzugeben:

„In Verfolg der in den Jahren 1875, 1876 und 1881 ausgeführten und in diesen Schriften, Jahrg. 1876 und 1881 veröffentlichten chemischen Analysen der Danziger Kanalflüssigkeit und der Abwässer von den Rieselanlagen, theile ich nun die von mir im Sommer 1883 bewirkten Untersuchungen mit.

Zu diesen Untersuchungen gelangten zwei in den Tagen vom 9. bis 11. August entnommene Durchschnittsproben. Zur vergleichenden Uebersicht habe ich neben den Ergebnissen des Jahres 1883 auch die früheren Analysen beigefügt.

100 000 Theile der unfiltrirten Kanalflüssigkeit enthielten:

1875. Theile.	1883. Theile.		1875. Theile.	1883. Theile.
56,57	62,350	organische Bestandtheile mit einem Stickstoffgehalte von	1,16	0,710
69,93	75,605	anorganische Bestandtheile,		
6,46	6,188	Ammoniak, entsprechend Stickstoff	5,32	5,096
132,96	144,143	in Summa — Stickstoff in Summa	6,48	5,802

In den anorganischen Theilen waren enthalten:

1875. Theile.	1883. Theile.	
14,60	3,650	Kieselsäure und feiner Sand,
13,83	16,801	Kalkerde,
1,50	3,051	Magnesia,
4,44	5,261	Kali,
8,77	12,068	Natron,
2,37	4,752	Schwefelsäure,
6,97	14,681	Chlor,
7,466	5,079	Eisenoxyd und Thonerde,
1,984	2,450	Phosphorsäure,
9,57	11,117	Kohlensäure,
71,50	78,910	in Summa.
1,57	3,308	davon ab für den dem Chlorgehalte entsprechenden Sauerstoff.
69,93	75,602	anorganische Bestandtheile.

Die frisch entnommene Kanalflüssigkeit hat eine trübe Beschaffenheit und schwach gelbliche Farbe. Der darunter befindliche Bodensatz sieht dunkelgrau aus und enthält ausser organischen Substanzen Eisen- und Phosphorsäure-Verbindungen. Aus diesem Grunde hielt ich es für nöthig, diesen Satz, welcher so wesentliche Produkte enthält, nicht abzufiltriren, sondern mit zur chemischen Analyse zu verwenden. Gegen Lackmus reagirt die Kanalflüssigkeit neutral mit einer schwachen Tendenz zum Alkalischen. Ihr Geruch ist modrig, er erinnert an den der städtischen Rinnsteine. Bei mehrtägigem Stehen in einer verschlossenen Flasche bildet sich ein penetranter Schwefelwasserstoffgeruch aus und es entsteht auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine weisse Haut, welche, unter dem Mikroskope betrachtet, aus unzähligen Mikroorganismen besteht. Es sind darin bewegliche und unbewegliche Bacterien, Vibrionen und Monaden zu erblicken. Die Menge der organischen Substanz in der Kanalflüssigkeit bestimmte ich, indem ich sie mit einer kleinen Quantität kohlensauren Natrons vermischte, das Wasser verdampfte, den Abdampfrückstand bei 120° C. trocknete und wog. Darauf glühte ich die organische Substanz ab, setzte etwas kohlensaures Ammoniak und Wasser zu, glühte nochmals schwach und wog wieder. Die so erhaltene Differenz stellt noch nicht völlig die Menge der in der

Kanalflüssigkeit enthaltenen organischen Substanz dar, sondern es muss ihr noch derjenige Theil Kohlensäure zugerechnet werden, welcher durch Verglühen der in der Kanalflüssigkeit enthaltenen organischen Säuren entstand und, an Kalkerde gebunden, bei dem Glührückstande verblieben ist. Ich ermittelte diesen Theil, indem ich den ursprünglichen Gehalt der Kanalflüssigkeit an einfach gebundener Kohlensäure ermittelte und von dem Kohlensäuregehalte des Glührückstandes abzog. Die so erhaltene Zahl habe ich dann den organischen Bestandtheilen zuaddirt. Absolut zutreffend für den Gehalt an organischen Substanzen in der Kanalflüssigkeit dürfte die so ermittelte Zahl auch nicht sein, doch ist sie, meiner Meinung nach, die relativ genaueste. Die andern Methoden geben noch ungenauere Resultate, so namentlich die oft angewandte Methode, aus der Menge des Sauerstoffs, welchen übermangansaures Kali an die organische Substanz abzugeben im Stande ist, die letztere zu berechnen; nach dieser Berechnung wird stets eine allzu hohe Menge organischer Substanz erhalten.

Vergleicht man die Zahlen der chemischen Analyse der beiden Jahre mit einander, so ist nicht zu verkennen, dass die letztere Flüssigkeit im Allgemeinen eine concentrirtere war; das Kochsalz hat bedeutend zugenommen, der Gypsgehalt nicht unbedeutend.

100000 Theile des von den Rieselanlagen durch den Hauptsammelkanal abfliessenden Wassers enthielten:

1876.	1881.	1883.	
9,60	9,20	10,052	Theile organische Bestandtheile,
1,20	0,96	0,448	- Ammoniak,
29,44	33,54	58,296	- anorganische Bestandtheile,
40,24	43,70	68,796	Theile in Summa.

Die anorganischen Bestandtheile setzten sich zusammen aus:

1876.	1881.	1883.	
1,81	1,72	2,118	Theile Kieselsäure,
6,43	7,50	12,884	- Kalkerde,
0,43	1,38	2,333	- Magnesia,
1,28	1,98	2,017	- Kali,
3,84	4,18	10,912	- Natron,
2,47	3,77	6,356	- Schwefelsäure,
4,26	6,66	12,056	- Chlor,
4,35	2,35	1,650	- Eisenoxyd und Thonerde,
24,87	29,54	50,326	Theile (Uebertrag.)

1876.	1881.	1883.		
24,87	29,54	50,326	Theile	(Uebertrag.)
0,13	0,11	Spuren	-	Phosphorsäure,
Spuren	0,08	2,351	-	Salpetersäure,
5,40	5,31	8,336	-	Kohlensäure.
30,40	35,04	61,013	Theile	in Summa.
0,96	1,50	2,717	-	davon ab für den dem Chlor entsprechenden Sauerstoff.
29,44	33,54	58,296	Theile	anorganische Bestandtheile.

Das abfliessende Wasser hat eine schwach gelblich trübe Färbung und ist geruchlos. Seine mikroskopische Prüfung ergab die Anwesenheit von wenigen Infusionsthierchen (Flagellaten) und von mit Eisenoxyd bezogenen Algen. Es geht nach längerem Verweilen in einem verschlossenen Gefässe weder in Fäulniss über, noch bildet sich eine Schimmelhaut darauf; vielmehr bleibt es geruchlos und klärt sich völlig ab, indem sich braune Flocken absetzen, die Infusionsthierchen absterben und das noch darin enthaltene Ammoniak vollständig zu Salpetersäure oxydirt wird.

Demnach ist die langsame Filtration, welche das Kanalwasser durch den Sandboden der Rieselanlagen gemacht hat (auf den Danziger Rieselfeldern ist keine Drainage eingeführt), eine im Allgemeinen befriedigende gewesen. Die in gewaltigen Mengen in der Kanalflüssigkeit auftretenden Vibrionen, Bacterien etc. sind zurückgehalten worden; von Ammoniak ist etwa nur der zehnte Theil im Abwasser zu finden, dagegen ist ein grosser Theil desselben zu Salpetersäure oxydirt. Diese und das etwa zur Hälfte im Abwasser wiedergefundene Kali repräsentiren die werthvollsten Stoffe desselben. Fast ganz zurückgehalten ist die Phosphorsäure und von den organischen Substanzen das bei weitem Meiste.

Ich suchte auch diesmal wieder den im Wasser enthaltenen organisch gebundenen Stickstoff als Albuminoïdammoniak zu bestimmen, erhielt jedoch eine so verschwindend kleine Menge, dass sie nicht durch Zahlen auszudrücken war.

Bezüglich dieses und der Natur der im Abwasser enthaltenen organischen Substanzen verweise ich auf meine früheren, darauf bezüglichen Untersuchungen (vide diese Schriften Jahrg. 1876 und 1878 und Vierteljahrsschr. für öffentliche Gesundheitspflege Jahrg. 1875).

Den schwankenden Schwefelsäuregehalt im Abwasser, welcher oft höhere Zahlen aufweist, als in der ursprünglichen Kanalflüssigkeit, erkläre ich mir durch die mannigfachen Wandelungen, welche der Schwefel auf den Rieselanlagen erfährt. Wir sehen ihn einmal in Form von unlöslichem Schwefeleisen den Boden überziehen, ein andermal oxydirt sich das Schwefeleisen wieder zu schwefelsaurem Eisen. Temperatur, Regenfälle und andere Einflüsse spielen hierbei eine Rolle und das unterirdisch abziehende Wasser enthält einmal viel, ein andermal weniger von dem Oxydationsprodukte des Schwefels. Der Gehalt von Kochsalz im Abwasser steht im Verhältniss zu der Menge des in der Kanalflüssigkeit enthaltenen.

Es ist von Interesse, Vergleiche anzustellen zwischen der Menge der in den hier besprochenen Abwässern enthaltenen Bestandtheile und der bei gewöhnlichen ländlichen Rieselanlagen beobachteten Quantitäten. Was die letzteren anbetrifft, so gilt bekanntlich als Erfahrungssatz, dass ein beträchtlicher Theil der dem Boden mit der Düngung einverleibten Stoffe in den Ernten nicht wieder erscheint, auch nicht vom Boden zurückgehalten wird, sondern vom Tagewasser ausgewaschen und fortgeführt wird. Solches gilt namentlich auch von den beiden werthvollen Bestandtheilen Stickstoff und Kali. Mir steht die bez. Litteratur nicht genügend zu Gebote, und citire ich hier nur einige der auf dem Roadbalkfelde zu Rothamsted 1866 bis 1879 festgestellten Resultate (s. Biedermann, Centralblatt für Agriculturchemie etc. 1882, 8. Heft). Das erwähnte Versuchsfeld ist drainirt, das durch die Drainröhren abziehende Wasser besteht ausschliesslich aus Sickerwasser, ohne Beimengung von Untergrundwasser. Die Analysen der Drainwässer sind von den DDr. Völker und Frankland ausgeführt.

Was den Stickstoffgehalt der Drainwässer anbelangt, so enthielt u. a. das von einem am 12. März mit Mineraldünger gedüngten Felde abfliessende Wasser am 7. April 1 bis 3 Theile Stickstoff auf 100000 Theilen in Form von Salpetersäure.

Als Mittel der drei Jahre 1878—1881 enthielten die Drainwässer:

von einem Boden, welcher mit Stallmist gedüngt war (14000 kg auf eine Acre) 0,75 Theile Stickstoff in Form von Salpetersäure auf 100000 Theilen;

von einem ungedüngten Boden 0,39 Theile auf 100000 Theilen;

von einem mit Mineral- und Ammoniakdünger gedüngten (90 kg auf eine Acre) 0,54 Theile auf 100000 Theilen;

von einem desgleichen (270 kg auf eine Acre) 0,68 Theile auf 100000 Theilen;

von einem desgleichen (270 kg auf eine Acre) 0,93 Theile auf 100000 Theilen.

Diese Stickstoffmengen vertheilten sich zu den verschiedenen Zeiten des Jahres verschieden. Den höchsten Gehalt hatten die Abwässer in den Monaten April, Mai, Juni; so enthielten die Abwässer der vorbezeichneten, mit Stallmist gedüngten Bodenfläche in diesen Monaten 1,15 pro 100000 an Stickstoff, die mit Ammoniak- und Mineral-Dünger gedüngten 0,9, 1,5 und 2 Theile Stickstoff in 100000 Theilen Wasser.

Phosphorsäure war in den betr. Drainwässern nur in sehr geringer Menge vorhanden, im Mittel der Analyse 0,093 Th. auf 100000 Th.

Das Drainwasser der nicht mit Kali gedüngten Parzellen enthielt im Durchschnitt 0,16, das der übrigen 0,42 Th. Kali in 100000 Th. Dieser Gehalt entspricht einem Verlust von 0,16 bis 0,43 Th. Kali pro Acre. Wenn wir die Resultate dieser chemischen Ermittelungen mit denen, welche ich auf den Danziger Kanalrieselanlagen erhalten habe, vergleiche, so stellt sich hinsichtlich des Gehaltes der Abwässer an Phosphorsäure und Stickstoff keine wesentliche Verschiedenheit heraus. Der Stickstoffgehalt der Danziger Abwässer beträgt, wenn ich die gefundenen Ammoniak- und Salpetersäuremengen darauf reducire, im Jahre 1876 = 0,93, 1881 = 0,81, 1883 = 0,98 Theile Stickstoff in 100000 Theilen. Ebenso ist der Phosphorsäuregehalt nicht wesentlich verschieden. Dagegen ist ein recht bedeutender Ueberschuss von Kali in den Danziger Abwässern zu beobachten, wie denn auch auf den dortigen Rieselfeldern die sogenannten Kaliunkräuter in fast nicht zu bewältigender Menge gedeihen, dahin gehören u. a. die Chenopodien, der Beifuss und der Wermuth; letzterer ist dort sogar cultivirt und käuflich verwerthet worden.

Wenn ich hier einige Worte einschalte über die Zweckmässigkeit und den Nutzen der Schwemmkanalisation und Rieselanlagen Danzigs, so erinnere ich zunächst daran, dass diese Anlagen seiner Zeit ausgeführt wurden, um den allerschlimmsten sanitären Zuständen in Danzig Abhülfe zu verschaffen und Reinheit der Luft, des Bodens und der Wasserläufe wiederherzustellen. Das ist durch dieselben auch im vollen Maasse bewirkt worden. Der ökonomische Gesichtspunkt, in wie weit eine genügende Ausnutzung der Dungstoffe im landwirthschaftlichen Interesse dabei stattfinden würde, kam seitens

der städtischen Behörden zur Zeit der Anlage kaum in Betracht. Hatten die Bewohner Danzigs doch in Erfahrung gebracht, dass die sich in den Häusern und auf den Höfen ansammelnden Dejectionen nur mit grossem Kostenaufwand durch Abfuhr an die Landleute loszuwerden waren, die letzteren im Allgemeinen wenig geneigt waren, davon Gebrauch zu machen. Ueberdies versprach die Kanalisation der Stadt in Verbindung mit der gleichzeitig projectirten Wasserleitung und den Rieselfeldern eine Einnahme, welche die aufgewandten Kosten verzinsen und vielleicht auch amortisiren würde. Diese Vorannahme hat sich bestätigt. Die Danziger Anlagen haben es ferner bewiesen, dass die intermittirende Filtration der Kanalflüssigkeit, ihre Vermischung mit grösseren Erdmengen das beste Mittel ist, dieselbe in sanitärer Beziehung unschädlich zu machen und mit Leichtigkeit und in allen Fällen loszuwerden. Sagt hierüber doch auch Professor Virchow, welcher in dieser Frage niemals einen Parteistandpunkt eingenommen hat, bei Gelegenheit der diesjährigen Verhandlungen des Vereins für öffentliche Gesundheitspflege in Berlin: „Die Berieselung ist die einzige Form, in der eine grosse Stadt die Garantie hat, dass sie ihre Unreinigkeiten, incl. des Strassen- und Hauswassers, auf eine vollkommen sichere Weise unterbringen kann". Ebendaselbst führten die Professoren Dr. Struck und Dr. Tiemann aus, dass das von den Berliner Rieselanlagen abgehende Wasser so gereinigt sei, dass es ohne Bedenken in die öffentlichen Wasserläufe geleitet werden könne. Die Danziger Rieselanlagen bestätigen diese Aussprüche schon aus einer zehnjährigen Erfahrung. Diese Erfahrung hat gelehrt, dass von der Kanalflüssigkeit die suspendirten Stoffe auf der Oberfläche der Rieselanlagen liegen bleiben, dort sind sie der Austrocknung und Oxydation ausgesetzt; auch die bedenklichsten derselben, die Mikroorganismen, sind davon nicht ausgeschlossen, sie werden im Abwasser nicht wiedergefunden. Von den in den Boden dringenden, aufgelösten organischen und anorganischen Stoffen wird ein Theil durch die Pflanzenwurzeln absorbirt und in nutzbare Pflanzensubstanz verwandelt; ein anderer Theil bleibt unberührt im Ackerboden oder ist im Abwasser wiederzufinden; ein dritter Theil wird von dem in der Ackerkrume angehäuften Sauerstoff oxydirt und bleibt entweder auch im Boden, oder fliesst mit dem Abwasser in die Weichsel. Die innerhalb des Ackers sich vollziehende Oxydation ist eine überraschend grosse, es entstehen dort die höchsten Oxydationsstufen, z. B. aus dem Ammoniak die Salpetersäure.

Die Erfahrungen der letzten zehn Jahre auf den Danziger Rieselfeldern über die Art der Rieselung, über die beste Ausnutzung der Kanalflüssigkeit durch Auswahl von Nutzpflanzen, über Rentabilität etc. haben ebenfalls bereits nutzbare Beiträge geliefert. An der Verwaltung und den betreffenden Fachkreisen liegt es nun, durch geeignete Rathschläge und Versuche diese Erfahrungen zu erweitern.

Vor Allem gilt es, die Verwerthung der nutzbaren Stoffe der Kanalflüssigkeit noch ausgiebiger zu gestalten. Die chemische Analyse der Abwässer zeigt, dass noch mancher werthvolle Stoff darin enthalten ist; doch hüte man sich, Vergleiche anzustellen zwischen der Menge der im aufrieselnden Wasser enthaltenen Nährstoffe und den im abrieselnden gefundenen, um aus den hierbei erhaltenen Zahlen zutreffende Schlüsse zu ziehen über die Quantitäten, welche vom Boden zurückgehalten resp. von den Pflanzen aufgenommen worden sind. Es sind derartige Rechenexempel stets mit vielen Fehlerquellen behaftet. Wenn auch die Menge des auffliessenden Kanalwassers und die des auffallenden Regenwassers annähernd genau bestimmt werden können, so fehlt doch jede sichere Schätzung für die Menge des durch Verdunstung verloren gegangenen, des durch Assimilation seitens der Pflanzen verbrauchten und des nach allen Richtungen hin abziehenden Wassers. So ist das bei Weichselmünde durch den Hauptentwässerungskanal abfliessende Wasser sicher nicht die einzige Abzugsquelle der Heubuder Rieselfelder. Ferner nimmt das träge durch den Boden ziehende Wasser auch manche Bestandtheile des ersteren auf, z. B. das Eisen.

Trotz dieser mannigfachen Fehlerquellen ist doch nirgends besser die reinigende Kraft des Erdbodens, seine Eigenschaft, gewisse Stoffe, die in Wasser gelöst oder suspendirt in ihn eindringen, zurückzuhalten, resp. chemisch zu verändern, zu studiren, als auf den mit Kanalwasser berieselten Anlagen. So wurden denn seiner Zeit auch die ersten umfassenden Untersuchungen hierüber von Dr. Lissauer auf den Danziger Rieselfeldern ausgeführt; sie thaten die mächtig absorbirende Fähigheit, die physikalische Attractionskraft selbst des magern Sandbodens gegenüber den in ihn eindringenden organischen und anorganischen Stoffen dar und wurden damals mit grosser Aufmerksamkeit von Seiten der Hygieiniker und Landwirthe entgegengenommen. Bald darauf setzte Dr. Falk in Berlin diese Untersuchungen fort. Falk beschäftigte sich namentlich mit der Eigenschaft des Ackerbodens, Gifte und Ansteckungsstoffe zurückzuhalten

und zu zerstören; er zeigte ferner, dass übel- oder wohlriechende Flüssigkeiten, wenn sie auf den Erdboden gegossen, ihren Geruch nur an die oberen Bodenschichten abgeben, ebenso gefärbte Flüssigkeiten. Wurde z. B. eine Blutlösung durch eine Erdschicht filtrirt, so war in dem Filtrat keine Spur von Hämoglobin enthalten.

Lissauer und Falk haben viel dazu beigetragen, die Vorurtheile zu widerlegen und zu beseitigen, welche sich auf die Schädlichkeit von Kanalwasserberieselungen beziehen. Sie führten zuerst den Beweis, dass bei rationell ausgeführten Rieselanlagen weder das Grundwasser noch die von ihm abhängigen Wasserläufe eine in sanitärer Beziehung bedenkliche Verunreinigung erleiden.

Doch noch immer nicht genügend sind diejenigen Veränderungen der Kanalwässer studirt, welche sich auf chemische Umsetzungen beziehen. Diese Veränderungen gehen der Hauptsache nach auf dreierlei Weise vor sich. Erstens, indem sich die im Erdboden enthaltenen chemischen Verbindungen mit den hineindringenden einfach nach den Gesetzen der chemischen Verwandtschaft umsetzen; zu ihnen gehören u. a. diejenigen Umsetzungen, welche das in unserm sandigen Rieselterrain in recht bedeutender Menge vorkommende Eisenoxyd bewirkt. Den im Kanalwasser vorkommenden schwefelhaltigen organischen Stoffen, den sogenannten Proteïnverbindungen, wird durch dieses Eisen der Schwefel entzogen, indem sich Schwefeleisen bildet und auf diese Weise eine durchgreifende Zersetzung derselben eingeleitet wird. Eine zweite Art der chemischen Umgestaltung wird durch den in der Ackerkrume in concentrirter Form enthaltenen Luftsauerstoff bewirkt. Derselbe oxydirt u. a. die im Kanalwasser enthaltenen Ammoniaksalze zu salpetriger Säure und Salpetersäure, ferner die organischen Kohlenstoffverbindungen entweder vollständig zu Kohlensäure und Wasser, oder unvollständig zu Humussäure u. a. Schönbein und neuestens Kappel in Erlangen zeigten, wie leicht Ammoniak im Beisein einer Base und einer genügenden Luftmenge in diese Sauerstoffverbindungen übergeht, an einer Mischung von metallischem Kupfer, Zink oder Eisentheilen mit Ammoniak. Falk in Berlin goss Naphtylaminlösung auf Ackerboden; es verlor dadurch nicht nur seinen penetranten Geruch völlig, sondern die oberste Schicht färbte sich auch blau, d. i. ein Beweis, dass das Naphtylamin sich mit Sauerstoff verbunden hatte. Falk zeigte, dass diese erwähnte Eigenschaft des Bodens erhöht zur Geltung kommt, wenn derselbe mit Gewächsen bestanden ist. Er goss

ferner eine Lösung von Indol, einer sehr übelriechenden Flüssigkeit, welche auch im Kothe enthalten ist, auf Ackerboden. Die Lösung drang hinein und filtrirte hindurch; dabei stellte sich heraus, dass das Indol nur von der obersten Bodenschicht aufgenommen wurde, die noch lange nach dem Aufgiessen den ekelerregenden Geruch beibehielt, das Filtrat war frei von Indol und geruchlos. War der Boden mit Pflanzenwuchs bedeckt, so erhöhte sich die Wirkung des Indols, der Boden war dann im Stande, nicht allein eine grössere Menge desselben zu verarbeiten, sondern der Geruch verschwand auch zauberisch schnell.

Die dritte Art der chemischen Umgestaltungen wird im Ackerboden durch Vermittelung, durch den Lebensprocess niederer Organismen bewirkt. Diese Art von Umgestaltungen sind besonders interessant; sie tragen wesentlich dazu bei, die im Kanalwasser gelösten stickstoffhaltigen organischen Stoffe in einfache zu zerlegen und damit für die Pflanze assimilirbar zu machen, ferner die im Kanalwasser lebenden Organismen im Kampfe zu überwinden. Diese Mikroorganismen mögen es auch vorzugsweise sein, welche diejenigen stickstoffhaltigen Stoffe, welche wir mit dem Begriffe „Fäulnissträger" bezeichnen, angreifen und ihre Oxydation zu Salpetersäure und Kohlensäure bewirken. Ihre Wirksamkeit ist ähnlich der unserer Hefe. Schon Mitte dieses Jahrhunderts war dieses sogenannte „Salpetersäureferment" bekannt und als kleine runde Körperchen beschrieben worden. Genaue und umfassende Untersuchungen über dasselbe sind jedoch erst vor wenigen Jahren durch Th. Schlösing und A. Münz gemacht worden. Sie thaten dar, dass dieses Salpetersäureferment eigentlich in jedem Ackerboden existirt und dort zur Wirksamkeit gelangt. Ihren Experimenten lagen umfassende Filtrationsversuche durch langgestreckte, mit der betreffenden Ackererde gefüllte Gefässe zu Grunde. Ein entscheidender Versuch war u. a. folgender: Es wurde eine Mischung von reinem Quarzsand und Kalkerde in das Absorptionsrohr gefüllt, dann wurde langsam die stickstoff- und ammoniakhaltige Kanalflüssigkeit aufgegossen; dieselbe durchdrang allmählich die Bodenschicht und floss unten wieder ab. Es wurde während der ersten zwanzig Tage keine Salpetersäurebildung beobachtet; von da ab fand solche dann aber statt und nahm stetig zu. Es war mithin constatirt, dass eine Zeit von zwanzig Tagen zur Entwickelung der Keime der niedern Organismen nöthig war, dass solche von da ab dann aber thätig in der Oxydation der stickstoff-

haltigen Substanzen und ihrer eigenen Vermehrung weiter arbeiteten. Wurde der so vorgerichtete Apparat nun aber bis auf 100° C. erhitzt, so verlor der Ackerboden vollständig wieder seine nitrificirende Eigenschaft, indem die kleinen Organismen getödtet wurden; ein Gleiches wurde erreicht, wenn er mit Chloroformdämpfen imprägnirt wurde. Auch nach Beseitigung des Chloroforms wurde in den darauf folgenden vier Wochen keine Salpetersäurebildung wahrgenommen, jedenfalls weil die Organismen durch das Chloroform völlig getödtet waren. Nach Ablauf dieser Zeit wurde etwas Gartenerde, in Wasser vertheilt, auf den Sand der Röhre gegossen und von nun ab nahm die Salpetersäurebildung wieder ihren regelmässigen Verlauf. Selbstverständlich kann dieselbe nur dann in einem Ackerboden stattfinden, wenn genügender Sauerstoff der Luft in demselben enthalten ist oder hineingelangen kann; mangelt der Sauerstoff, so beschränkt sich in demselben Maasse die Bildung der Salpetersäure. Die Temperatur beeinflusst ferner ausserordentlich den Salpetersäurebildungsprocess. Am günstigsten verläuft derselbe bei 37° C., bei 55° C. wird er aufgehoben, ebenso unterhalb + 5° C.

Unter Umständen entsteht auch eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs, die salpetrige Säure, und constatirte Warrington, dass solches u. a. dann stattfand, wenn die Nährflüssigkeit, mit welcher er experimentirte, eine hohe Schicht bildete und die Lösung eine concentrirtere war, oder eine höhere Temperatur statthatte, mindestens 15° C.

Aus diesen und den früher erwähnten Versuchen geht hervor, dass beim Zerfall der complicirt zusammengesetzten organischen Substanzen in Ammoniak, Kohlensäure und Wasser die Mitwirkung kleinster Organismen ausgeschlossen ist, dass hier wahrscheinlich ein directer Oxydationsprocess durch den Sauerstoff der Luft stattfindet, dass aber zur Erzeugung hoher Oxydationsprodukte, als Salpetersäure und salpetrige Säure, die Arbeit kleinster Organismen mithelfen muss. Es folgt ferner aus den Schlösing-Münz'schen Untersuchungen, dass zur Reinigung von ammoniakalischen Abfallwässern ein absolut steriler Boden, bestehend aus Sand und Kalk, anfangs nicht geeignet ist, mit der Zeit aber zu einem vortrefflichen Reinigungsmittel werden kann. Die Erfahrung auf den Danziger Rieselfeldern bestätigt diesen Satz. Im Jahre 1876 war im Abwasser keine Salpetersäure zu finden, in den folgenden Jahren hat deren Anwesenheit mehr und mehr zugenommen; in demselben Maasse nahm das Ammoniak ab.

Sehr wichtig sind auch die Beobachtungen B. Warringtons, welcher die Schlösing-Münz'schen Versuche fortsetzte; er constatirte, dass das Licht bei diesem Nitrificationsprocesse eine äusserst wichtige Rolle spielt. In der Finsterniss vollzieht sich dieser Process nämlich leicht und sicher, während das Tageslicht ihn vollständig hindert. Warrington operirte mit einer sehr verdünnten Lösung von Chlorammonium, welcher er etwas der fermenthaltigen Ackererde zugesetzt hatte, in offenen Gläsern.

Schlösing und Münz bemühten sich ferner, festzustellen, welche niedere Organismen es denn eigentlich sind, welche diese hohe Oxydation bewirken. Zu diesem Zwecke prüften sie diejenigen Pilze, welche nach Pasteur die Eigenschaft besitzen, Sauerstoff leicht auf organische Körper zu übertragen, so Penicillium glaucum, Aspergillus niger, Mucor mucedo und racemosus. Die Resultate blieben jedoch erfolglos. Bei späteren Untersuchungen, welche sie mit einer Nährflüssigkeit anstellten, welcher sie etwas Gartenerde beigemischt hatten, fanden sie unter dem Mikroskope äusserst kleine, längliche und glänzende Körperchen, welche wahrscheinlich dieselben sind, welche schon früher Pasteur unter dem Namen „corpuscules brillants“ und auch Koch und Cohn beschrieben hatten.

Eine andere Reihe niederer Organismen giebt es, welche umgekehrt die vorbeschriebenen, nicht oxydirenden Einwirkungen auf die in Wasser gelösten stickstoffhaltigen Stoffe äussern, sondern reducirende, wie J. Meusel zuerst nachgewiesen. Sie sind es, welche unter Umständen die Salpetersäure in salpetrige Säure oder Ammoniak zurückverwandeln können.

Die Mannigfaltigkeit der im Ackerboden gefundenen kleinsten Organismen ist überhaupt eine grosse und ihre Anzahl eine ganz enorme. Nach Koch sind in den oberen Schichten desselben vorherrschend Spaltpilze vorhanden, wenn der Boden von der atmosphärischen Luft wenig durchdrungen werden kann, Schimmelpilze, wenn die Luft ihn gut durchziehen kann. Auch Spross- oder Gährungspilze sind darin zu finden, sie sind es, welche aus gewissen organischen Stoffen des Bodens Alkohol erzeugen. Münz hat aus Gartenerde, welche viel organische Stoffe enthielt, Alkohol ausziehen können und rein dargestellt.

Es bietet sich dem Mycologen die beste Gelegenheit, auf Rieselanlagen, wie sie Danzig besitzt, seine Studien zu machen. Allerdings liegt das Schwierige bei der Untersuchung der Wirkung dieser

kleinsten Organismen in ihrem durcheinandergemischten Vorkommen und in ihrer Kleinheit. Reine Experimente mit ihnen zu machen, d. h. eine reine Aussaat zu bewirken, ist äusserst schwierig; es stellt sich bei solchen Aussaaten nur zu häufig heraus, dass sich neben den ausgesäeten Keimen noch andere befinden, welche das ganze Experiment in Frage stellen. Da, wo gemischte Organismen vorkommen, ist es gewöhnlich, dass unter ihnen ein Vernichtungskampf, ein Kampf ums Dasein stattfindet, welcher mit dem Siege der einen oder andern Art endet. Die erwähnten Schwierigkeiten zu überwinden, möge ferneren Forschungen gelingen."

Soweit O. Helm, dessen Arbeit gleichzeitig die wichtigsten Fragen über Zerstörung der Abfallstoffe, Einfluss der Pflanzen und niedrigsten Organismen eingehend bespricht.

Es ist wohl kaum eine andere Weise denkbar, um in möglichst kürzester Zeit Fäkal- und sonstige Abfallstoffe zu entfernen, wie diejenige durch Spülung; dieselbe setzt nur voraus, dass geeignete Wassermassen zur Verfügung stehen. Der hohe Werth der Düngestoffe für die Cultur verlangt ferner die unbedingte weitere Verwerthung und die so leichte und rasch eintretende Zersetzung und Fäulniss das Fernhalten dieser Massen von dem öffentlichen Wasser, welches nur dann den verschiedenen Zwecken der Haushaltung, des Gewerbes, der Fischzucht, einer der reichsten Quellen bester Fleischnahrung, dienen kann, wenn man Verunreinigungen möglichst fern hält.

Es handelt sich demnach um Fragen, deren Grösse erst die Neuzeit erkannte, freilich hauptsächlich dadurch veranlasst, dass das Wachsen der Städte und vor Allem der Industrie Abfälle in einem so grossen Maassstabe lieferte, dass dem Nachbar es nicht mehr zugemuthet werden konnte, derartige Nachtheile zu tragen.

Die dadurch eingetretene Noth zwingt zu der Hebung dieser öffentlichen Nachtheile und zu der Aufstellung allgemein gültiger Regeln, deren Durchführung wohl Schwierigkeiten machen kann, aber ununterbrochen erstrebt werden muss.

Auf die einzelnen Maassregeln einzugehen, wird in anderen, folgenden Abhandlungen Gelegenheit gefunden werden, die bleibenden Grundzüge sind aber höchst einfache:

1) Die Abfallstoffe, namentlich menschliche oder thierische, dürfen nur möglichst kurze Zeit in der unmittelbaren Nähe bewohnter Räume angehäuft werden.

2) Senk- oder Sickergruben, welche grössere Mengen von Abfallstoffen ansammeln, sind deshalb zu verwerfen, aber auch wegen der stets eintretenden und dauernden Bodenverunreinigung durch dieselben.

3) Die rascheste Beseitigung der Abfallstoffe geschieht durch Kanalisation und Abschwemmen mit Wasser; die Berieselung bietet, bei hinreichendem Rieselfelde, die geeignetste Weise, die Abfallstoffe sofort als Pflanzennahrung zu verwerthen und zu zerstören.

4) Die Einleitung der Schwemmstoffe in Flüsse ist unter allen Umständen bedenklich und nur bei hinreichendem Gefälle und genügenden Wassermassen zu gestatten, ausserdem zu verbieten, weil dann die zur Fäulniss geeigneten Stoffe sich in der Nähe ablagern und hier gesundheitsschädliche Wirkung hervorzurufen geeignet sind. Auch hinsichtlich der allgemeinen Verunreinigung des öffentlichen Wassers sind grosse Zufuhren von Fäulnissstoffen zu vermeiden.

5) Wo, wie in den meisten Fällen, die Kanäle zu den Abfallstoffen nicht verwendet werden dürfen, tritt an Stelle der Senk- und Sickergruben das Abfuhrsystem, d. h. die Abfuhr der Fäkalstoffe ist behördlich zu regeln und möglichst oft zu bewerkstelligen.

6) Abfallstoffe, auch nur kurze Zeit angehäufte, bedürfen ausserdem der Desinfection, wozu sich namentlich die Torfstreu empfiehlt.

Diese wenigen Sätze enthalten einige Grundlagen der heute vom Standpunkte der Gesundheitspflege aus zu stellenden Forderungen. Schwemmkanalisation und Berieselung für grössere Orte setzen besonders günstige Verhältnisse voraus und sind meist so kostspieliger Natur, dass sie nur bei sehr grossem Betriebe einen lohnenden Abwurf versprechen. Daher bleibt für andere Fälle das Abfuhrsystem das allein Brauchbare.

Die gebräuchlichste Einrichtung ist das sog. Heidelberger Tonnensystem, jedoch sind an mehreren Orten auch sehr gute Ergebnisse mit der Anlage nach Liernur erzielt worden; letzteres Verfahren eignet sich namentlich auch für grössere Städte und zu gemeinsamer Abfuhr. Wo man bis jetzt Versuche gemacht hat, ist das Einstreuen von Torf in oder auf die Fäkalstoffe äusserst wirksam gewesen. Die

Massen werden trocken, völlig geruchlos und bieten durch die Humussubstanz des Torfes gleichzeitig einen wesentlich verbesserten Dünger in der mehr geeigneten trockenen Form.

Danzig liefert schon seit einer Reihe von Jahren das beste Beispiel der fertig gestellten Berieselung mit Schwemmkanalisation, und ist es sehr dankenswerth, dass O. Helm durch fortgesetzte Untersuchung die Mischung und Verwerthung der Abfallwasser prüft und vergleichende Uebersichten liefert.

Fabiana imbricata.

Als Ergänzung der auf S. 364 des Archiv d. Pharm. über die kürzlich nach Europa und den Vereinigten Staaten als neue Droge gelangte chilenische Solanacee Fabiana imbricata R. u. P. gegebenen Notiz erlaube ich mir die Mittheilung, dass dieser stark holzige Strauch etwa zwischen dem 29° und 37° S. Br. und 300 — 2000 m Meereshöhe in trockenen Gebirgsgegenden jener Republik vorkommt. Sein Habitus ist der einer Tamariske, sein Ansehen während der Blüthezeit das einer Erica. Gewöhnlich nur einen Meter hoch, erhebt er sich vereinzelt, z. B. bei Elqui in der Provinz Coquimbo, bis zu 4 Meter. Das Holz wird zu mancherlei Schnitzarbeiten (Löffeln etc.) verwendet.

Schon seit langer Zeit dienen seine Blätter und dünnen Zweige dort als Heilmittel gegen den Leberegel, Distoma hepaticum Zeder, welcher namentlich Klauenvieh befällt, das auf feuchten Triften weidet. Dieses nämliche Uebel hat man übrigens neuerdings ebenfalls mit günstigen Resultaten vermittelst der Fütterung der Blätter von der in Chile häufig wachsenden Boldoa fragrans Gay bekämpft, und sind darauf hin solche von chilenischen Aerzten auch gegen Leberaffectionen der Menschen empfohlen worden, bei denen diese Blätter längst als wirkungsvolles Mittel für Rheuma, Syphilis, Wassersucht u. s. w. galten, ohne dass sich jedoch meines Wissens die Boldoa fragrans als Droge in unsern Arzneischatz einzubürgern vermocht hat. Hoffen wir, dass Fabiana imbricata einen durchschlagenden Erfolg erzielt.

Marburg. Carl Ochsenius.



Ueber die Bildung von Nitriten.

Von Dr. S. Kappel in Erlangen.

Nachstehende Versuche bilden die Fortsetzung meiner Publikationen vom Jahre 1882 (diese Zeitschrift, 220. Band, 8. Heft). In denselben theilte ich eine grössere Reihe von Versuchen mit, wobei einerseits die Bildungen von salpetriger Säure und Salpetersäure, andererseits das Auftreten von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd constatirt werden konnten. Es erwies sich nämlich, dass Kupfer, Eisen und Zink in Berührung mit wässerigem Ammoniak beim Hindurchleiten von gereinigter Luft Nitrifikationen bedingen, während Kupfer in Berührung mit wässerigen Alkalien unter denselben Cautelen Bildungen von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd hervorrief.

Um meine schon damals ausgesprochene Vermuthung, dass auch andere Metalle ähnliche Bildungen hervorrufen könnten, zu begründen, stellte ich in diesem Jahre ähnliche Versuche mit Magnesium, Aluminium und Zinn an, welche drei Metalle deshalb gewählt wurden, weil sie sowohl in physikalischer Beziehung, als auch in chemischer, wie Werthigkeit etc., Verschiedenheiten zeigen. Dies geschah in der Weise, dass die genannten Metalle sowohl in Berührung mit Alkalien, als auch mit Ammon in zwei mit einander verbundenen Kolben, der Reihe nach, mehrere Wochen der Einwirkung eines gereinigten und getrockneten Luftstromes ausgesetzt wurden. Ein Aspirator saugte nämlich atmosphärische Luft, welche zwei Waschflaschen, wovon die eine Salzsäure, die andere Kalilauge enthielt und darauf ein Chlorcalciumrohr passirte, durch die zwei Kolben. Da in der Kälte keine Reaction eintrat, so wurden beide Kolben gelinde erwärmt.

I. Verhalten des Magnesiums.

In Berührung mit Kalilauge wurde das Magnesium nur allmählich und schwach angegriffen. Es fanden Abscheidungen von Magnesiumhydroxyd und Magnesiumnitrit statt, während das Filtrat auf salpetrige Säure reagirte. Nachdem der Kolbeninhalt erst mit Essigsäure und dann mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen wurde, konnten im Destillate geringe Mengen von salpetriger Säure, Ozon und Wasserstoffhyperoxyd nachgewiesen werden.

Heftiger war die Einwirkung des Magnesiums in Berührung mit der ammoniakalischen Lösung. Es wurden sehr bald Magnesiumhydroxyd, Magnesiumnitrit und geringe Mengen von Kieselsäure abgeschieden. Letztere Verbindung ist das Oxydationsprodukt des

im Magnesium enthaltenen Siliciums. Die ammoniakalische Lösung reagirte stark auf salpetrige Säure.

Nach dem Verschwinden des freien Ammoniaks konnten in dem Filtrate des Kolbeninhaltes Ammoniak durch eine Sublimatlösung unter Zusatz von Kali, salpetrige Säure und Magnesia nachgewiesen werden.

Merkwürdig ist ferner die Thatsache, dass der angewandte Magnesiumdraht sich mit einer schwarzen ablösbaren Kruste überzog, welche durch verdünnte Schwefelsäure sich leicht unter Deplaciren von Wasserstoff löste und demzufolge höchst wahrscheinlich Magnesiumsuboxyd war. Das Auftreten dieses niedern Oxydes spricht für die Bildung eines reducirenden Agens, wie Wasserstoffhyperoxyd, welches eine derartige Erscheinung hervorbringen konnte. Von etwa gebildetem Hydroxylamin konnte die Reduction des Magnesiumoxydes nicht herrühren, indem die Fehling'sche Lösung ohne Einwirkung auf den Kolbeninhalt war.

II. Verhalten des Aluminiums.

Während Magnesium nur in der Wärme, in alkalischer und ammoniakalischer Lösung, Reactionen bewirkte, fand bei Anwendung von Aluminium schon in der Kälte die Bildung von Nitriten statt. Die kalinische Flüssigkeit reagirte auf Zusatz von Jodkaliumstärke und Essigsäure sofort und intensiv auf salpetrige Säure, während in der ammoniakalischen nur Spuren, und zwar nach längerem Stehen, nachzuweisen waren. Bei Anwendung von Wärme konnte jedoch ein umgekehrtes Verhalten wahrgenommen werden.

In der ammoniakalischen Lösung nahm die Nitritbildung successive zu, während sie in der kalinischen abnahm (Wirkung des nascirenden Wasserstoffs).

In ersterer, wo das Aluminium wenig angegriffen wurde, schied sich eine geringe Menge von Aluminiumhydroxyd ab, in letzterer dagegen, wo ein grosser Theil der Thonerde sich zu einem Aluminate löste, setzte sich viel Aluminiumhydroxyd ab. Ausserdem überzog sich in der alkalischen Flüssigkeit das Aluminium mit einem schwarzen Körper, der theils aus Eisenoxydul, theils aus Eisenoxyduloxyd bestand. Die Bildung dieses Körpers ist dem Eisengehalte des Aluminiums zuzuschreiben.

Erwähnenswerth ist ferner, dass in dem kalinischen Filtrate, nach Beseitigung der salpetrigen Säure, auch Salpetersäure, und zwar durch Jodkaliumstärke, Säure und Zusatz von Zinkstaub nachgewie-

sen werden konnte. Auch ein directer Nachweis von Wasserstoffhyperoxyd in der üblichen Weise mit Chromsäure und Aether war leicht möglich.

Die Einwirkung des Aluminiums schien im Ganzen der des Magnesiums nachzustehen, was vielleicht später anzustellende, quantitative Bestimmungen noch bestätigen werden.

III. Verhalten des Zinns.

Das Zinn kam als Stanniol in Anwendung. Die Einwirkung war eine langsame und ging bei gelinder Wärme vor sich.

Proben der ammoniakalischen sowie der kalinischen Flüssigkeit reagirten selbst nach längerem Stehen auf Jodkaliumstärkelösung nicht, was auf eine Abwesenheit der salpetrigen Säure schliessen liess. Auf Zusatz von Zinkstaub entstand in beiden Proben durch Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs eine Bläuung, und zwar blieb die ammoniakalische Flüssigkeit blau, während die kalinische beim Schütteln sich stets entfärbte. Nach einigem Stehen trat wieder eine Bläuung an der Oberfläche ein, welche sich nach dem Innern fortsetzte.

In der ammoniakalischen Lösung wurde das Zinn wenig angegriffen, wohl aber in der kalinischen, wo unter Abscheiden von Zinnsäure ein Stannat (des Ammoniums?) auftrat. Später bildete sich auch ein schwarzes Pulver (Zinnoxydul). Bemerkenswerth ist, dass in der alkalischen Flüssigkeit während des Hindurchleitens von Luft bei Steigerung der Hitze Detonationen entstanden, welche wahrscheinlich von der Zerlegung des sich bildenden Wasserstoffhyperoxydes herrührten. Auch wurde Jodkaliumstärkepapier in der Atmosphäre des Kolbens gleichzeitig gebläut. Es gelang auch der directe Nachweis des Wasserstoffhyperoxydes dadurch, dass ein Theil der Flüssigkeit mit Schwefelsäure präcipitirt und das Filtrat dann mit Aether und Chromsäure behandelt wurde.

Aus diesen Beobachtungen und Thatsachen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Da Magnesium und Aluminium Nitrifikationen bedingen, so dürften die edlen Metalle, wie Quecksilber etc. ein gleiches Verhalten zeigen.

2) Ist Ozon im status nascendi im Stande, den Luftstickstoff in Salpetersäure und salpetrige Säure, sowie das Wasser theilweise in Wasserstoffhyperoxyd zu verwandeln.

3) Ist die Annahme berechtigt, dass die meisten Metalle in Berührung mit den Hydrobasen und Luft Nitrit- und Nitratbildungen verursachen können.

4) Können unter geeigneten Umständen neben Salpetersäure und salpetriger Säure sowohl in einer ammoniakalischen, als auch in einer alkalischen Flüssigkeit durch Metalle auch gleichzeitig Ozon und Wasserstoffhyperoxyd gebildet werden.

Der directe Nachweis der Ozonbildung dürfte noch später geliefert werden.

Eine theilweise Bestätigung für die Behauptung 4 findet sich im Jahresbericht von Kopp und Will für 1870 Seite 199. Es wird dort angeführt, dass Struve die gleichzeitige Bildung von Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und Ammoniumnitrit dadurch zeigt, dass er unter einem lang ausgezogenen Trichter eine kleine Wasserstoffgasflamme brennen lässt. Auch sollen, wie Seite 209 weiter angeführt ist, nach Struve diese drei Körper bei allen Verbrennungserscheinungen in der atmosphärischen Luft sich bilden und auch in den atmosphärischen Niederschlägen sich nachweisen lassen.

Berichtigung.

Im 2. Heft des 24. Bandes (1886) dieser Zeitschrift hat Herr Dr. Georg Baumert eine Abhandlung veröffentlicht unter dem Titel: „Ueber den Bitterstoff, das Icterogen und Lupinotoxin der Lupinen; ein Wort zur Klärung gelegentlich der Entbitterungsfrage.“ Es ist daselbst auch von meinem Entbitterungsverfahren die Rede und dasselbe zu meinem grossen Erstaunen als eine Methode beschrieben, „welche eine Zerstörung der Alkaloïde durch hohe Temperatur“ bezweckt und zwar durch Dämpfen mit Wasser unter Druck. Herr Baumert hat sich offenbar nicht die Mühe gegeben, meine beiden Abhandlungen (Landw. Jahrbücher, 1880, S. 977—998, und 1881, S. 849—892) über meine Methode durchzublättern oder irgend ein zuverlässiges Referat über dieselbe nachzusehen. Er würde sonst gefunden haben, dass mein Verfahren auf Auslaugung der Alkaloïde und des Icterogens beruht und mit folgenden Worten beschrieben ist:

„Die Lupinenkörner lassen sich durch aufeinanderfolgendes Aufquellen, Dämpfen und — Auslaugen mit kaltem Wasser ihrer bitter schmeckenden Stoffe gänzlich berauben. Als zweckmässigste Zeit-

dauer für diese verschiedenen Operationen stellte sich heraus: 24stündiges Einquellen, einstündiges Dämpfen (ohne Druck) und zweitägiges Auslaugen unter öfterem Umrühren und Erneuern des mit den aufgelösten Substanzen geschwängerten Wassers."

Fernerhin habe ich wiederholt angegeben, dass auch einfaches Kochen an die Stelle des Dämpfens treten kann, indem es sich lediglich darum handelt, die aufgequollenen Körner zu tödten, bevor die Auslaugung vorgenommen werden kann.

Dass auf die angegebene Weise die Lupinen entbittert und in ein allgemein verwendbares Futtermittel übergeführt werden, kann von einem Jeden leicht bewiesen werden. Ich selbst habe längere Versuche mit Schafen, Kühen und Pferden ausgeführt und die Brauchbarkeit der so entbitterten Körner für die Milch- und Kraftproduktion, sowie für Mastungszwecke ausser jeden Zweifel gestellt (vgl. hierzu die citirten Abhandlungen). Auch Herr Geh. Reg.-Rath Prof. J. Kühn ist bei Anwendung meines Verfahrens zum gleichen Resultat gelangt.

Herrn Baumert's Behauptung, dass er „in nach Kellner's Verfahren entbitterten Lupinen die Alkaloïde qualitativ und quantitativ unverändert widerfand", fällt in sich zusammen, da er ja mein Verfahren gar nicht angewandt und gekannt hat.

Im Uebrigen bin ich mit demselben darüber einig, dass ein praktisch durchführbares Entbitterungsverfahren nur auf die Extraction basirt werden kann, halte aber dafür, dass der Landwirth die Anwendung scharfer Reagentien (Salzsäure, Schwefelsäure, doppelt schwefligsaurer Kalk, Chlorkalk, Ammoniak u. s. w.), die ihm von Patentinhabern zur Entbitterung angepriesen werden, in seine Küchenrecepte nicht aufnehmen dürfe, so lange er sich auf ungefährlichem Wege helfen kann.

Tokio (Japan), im August 1886. Dr. O. Kellner.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Die Zersetzung des Aethylätherdampfes durch den Induktionsfunkenstrom studirte N. v. Klobukow. Setzt man Aetherdämpfe bei gewöhnlicher Temperatur resp. bei einer dem Siedepunkte des Aethers naheliegenden Temperatur der Wirkung des Induktionsfunkenstromes aus, indem man sie durch eine leere Röhre strömen lässt, in welcher die Entladungen stattfinden, so sind äussere Merkmale einer vor sich gehenden Zersetzung kaum bemerkbar

und selbst nach längerer Zeit treten nur geringe Mengen gasförmiger Zersetzungsprodukte auf, von Kohlenstoffabscheidung ist keine Spur zu bemerken. Der Induktionsfunken zeichnet sich in der Aetheratmosphäre durch ausserordentlichen Glanz und durch seine schöne grellviolette Farbe aus. Erhitzt man dagegen die Röhre, in welcher man die Aetherdämpfe der Einwirkung des Induktionsfunkens aussetzt, auf 250—300°, so tritt momentane Zersetzung unter starker Kohlenstoffabscheidung mit lebhafter stossweiser Gasentwicklung ein. Die sich bildenden gasförmigen Produkte bestehen der Hauptsache nach aus Wasserstoff, Kohlenoxyd, Aethylen, Acetylen und Methan (resp. der Homologen der drei letztgenannten); ausserdem bilden sich brenzliche Stoffe unbekannter Natur. Wasser, Kohlendioxyd und aldehydartige Substanzen konnten nicht nachgewiesen werden. (*Journal prakt. Chem. 34, 124.*)

Zur Verwendung des Phosphorsäureanhydrids bemerkt J. Walter, dass man in der Anwendung desselben zum Trocknen von Gasen etc. nicht selten durch seine sehr voluminöse Form behindert wird. Dasselbe lässt sich jedoch sehr leicht zusammenpressen und würde es sich empfehlen, wenn eine chemische Fabrik in Stängelchen comprimirtes Phosphorsäureanhydrid liefern wollte. (*Journ. prakt. Chem. 34, 133.*)

Ueber Lactucerin berichtet O. Hesse. Unter diesem Namen wird in der chemischen Litteratur ein Bestandtheil des deutschen Lactucariums verstanden, welchen Thieme entdeckte und in der Weise darstellte, dass er den heissalkoholischen Auszug des in Thüringen gewonnenen Lactucariums verdunsten liess, wobei sich das Lactucerin krystallinisch abschied. Nach O. Hesse wird zur Darstellung des Lactucerins zweckmässig grob gepulvertes deutsches Lactucarium in der Kälte mit Petroläther geschüttelt. Die Lösung wird nach etwa 14 Tagen ruhigen Stehens vom Rückstande abgegossen und hinterlässt beim Eindampfen ein Gemenge von Lactucerin, Harz und Kautschuk. Zum Vertreiben des letzten Restes des Petroläthers wird die Masse im Wasserbade erhitzt und dann mit kochendem Alkohol extrahirt, welcher beim Erkalten einen grossen Theil des Lactucerins abscheidet, das durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wird. In den alkoholischen Mutterlaugen bleibt ziemlich viel Lactucerin und wird durch Konzentriren der Lauge bis auf das halbe Volumen zum grossen Theil gewonnen. Das so erhaltene Lactucerin ist jedoch ein Gemenge und besteht in der Hauptsache aus zwei Estern. Diese Ester werden durch alkoholische Kalilösung leicht gespalten, wobei neben Kaliumacetat zwei alkoholartige, leicht zu trennende Körper entstehen, die Hesse α-Lactucerol und β-Lactucerol nennt.

Das α-Lactucerol bildet zarte, lange, dem Coffeïn ähnliche, seideglänzende Nadeln. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroin, wenig löslich in kaltem Alkohol und nicht löslich in Wasser, Ammoniak, Kali- und Natronlauge. Es hat die Formel $C^{18}H^{30}O$ und krystallisirt aus Chloroform oder Aether in wasserfreien Nadeln, aus 90procent. Weingeist mit 1 Mol. Krystallwasser.

Das β-Lactucerol von derselben Zusammensetzung bleibt in der alkoholischen Mutterlauge des α-Lactucerols gelöst und scheidet sich beim Verdunsten des Alkohols als gelatinöse Masse aus, die sich durch Auflösen in möglichst wenig heissem Alkohol von einem etwaigen Rückstande der α-Verbindung befreien und aus Aether oder Chloroform leicht krystallisirt erhalten lässt.

Das Lactucerin des deutschen Lactucarium ist demnach ein Gemisch von Acetyl α-. und -β-Lactucerol und zwar, wie aus Hesse's Untersuchungen hervorgeht, in wechselnden Mengen. (*Liebig's Ann. Chem. 234, 243.*)

Zur Kenntniss des Pseudomorphins bemerkt derselbe Forscher gegenüber der von Donath in Vorschlag gebrachten Bezeichnung: Dehydromorphin,

dass dieser Name zwar der Sache sehr gut entspricht, dass aber kein Grund vorhanden sei, von der seit einem halben Jahrhundert üblichen Benennung als Pseudomorphin abzugehen, wohingegen allerdings die auch angewandten Namen Oxymorphin und Oxydimorphin durchaus unpassend seien. Bezüglich der Unterscheidung des Pseudomorphins vom Morphin sind nachstehende Reactionen zu erwähnen. Morphin löst sich in reiner conc. Schwefelsäure mit sehr schwach röthlicher Farbe (keineswegs farblos, wie vielfach angegeben wird), Pseudomorphin anfangs farblos, doch wird diese Lösung bald gelblich und dann röthlich. Setzt man zur H^2SO^4 eine Spur Fe^2Cl^6, so wird mit Morphin eine röthlich gefärbte, mit Pseudomorphin eine schön blau gefärbte Lösung erzielt, welche letztere bald intensiv violett und schliesslich braungrün wird.

Wird Morphin mit dem gleichen Gewicht Rohrzucker innig gemengt, so löst es sich nun in reiner oder eisenoxydhaltiger conc. H^2SO^4 violettroth. Unter den gleichen Verhältnissen giebt Pseudomorphin mit reiner Schwefelsäure eine intensiv dunkelgrün gefärbte, allmählich braungrün werdende Lösung, mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure dagegen eine prächtig blaue, später intensiv dunkelgrün werdende Lösung.

Diese Reaction ist ganz charakteristisch für das Pseudomorphin. (*Liebig's Ann. Chem. 234, 253.*)

Beiträge zur Kenntniss der wasserhaltigen Natriumsulfide. — Das Natriummonosulfid wurde bisher für analytische Zwecke meistens nach Vauquelin und Berzelius durch Vermischen einer mässig concentrirten Natronlauge mit der gleichen Menge einer mit H^2S vollständig gesättigten Natronlauge derselben Stärke und darauf folgende Concentration des Gemenges durch Abdampfen im Vacuum als Hydrat von der Zusammensetzung $Na^2S + 9H^2O$ dargestellt. Ch. Göttig zeigt nunmehr, dass bei theilweiser Sättigung einer alkoholischen Natronlösung mit H^2S unter geeigneten, näher ermittelten Umständen eine äusserst reichliche Abscheidung von Krystallen entsteht, deren Zusammensetzung unter ungleichen Bedingungen den vier verschiedenen Formeln: $Na^2S + 5H^2O$; $2Na^2S + 11H^2O$; $Na^2S + 6H^2O$ und $Na^2S + 9H^2O$ entsprechen kann. Bei weiterem Einleiten von H^2S verschwinden die Krystalle wieder. (*Journ. prakt. Chem. 34, 229.*)

Untersuchungen über das Titan. — Der ausführlichen Arbeit Otto's Frh. von der Pfordten über das Titan, die sich nebenbei auch auf die Beschaffung eines absolut reinen Schwefelwasserstoffgases erstreckten, entnehme ich folgende allgemeiner interessirende und neue Thatsachen.

1) Reines Schwefelwasserstoffgas erhält man, indem man das Gas mit Chromchlorid von Sauerstoff befreit und dann mit Phosphorsäureanhydrid trocknet.

2) Bei niedriger Temperatur reducirt H^2S das Titantetrachlorid zu Dichlorid $TiCl^2$ und bildet bei höherer eine andere Verbindung, die wahrscheinlich ein Sulfochlorid ist; bei Rothglühhitze entsteht dagegen reines krystallisirtes Titansulfid TiS^2, da sich die erst gebildeten Produkte auch weiter in dieses umwandeln. Die Endreaction verläuft demnach nach der Gleichung:

$$TiCl^4 + 2H^2S = TiS^2 + 4HCl.$$

TiS^2 ist eine prächtige, metallglänzende gelbe Substanz. Es ist absolut beständig an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und wird beim Glühen unter Feuererscheinung oxydirt.

3) Erhitzt man TiS^2 in einem indifferenten Gasstrome, z. B. in Stickstoff, so zerfällt es nach der Gleichung: $2TiS^2 = Ti^2S^3 + S$.

Das so erhaltene Titansesquisulfid ist eine metallische, grauschwarze Substanz und ist an der Luft, gegen Wasser und verdünnte Schwefelsäure eben so wenig beständig, wie TiS^2.

4) Das Titanmonosulfid TiS entsteht aus den beiden vorgenannten durch Reduction mit Wasserstoff bei sehr hoher Temperatur. Es ist eine metal-

lische, dunkelbraunrothe, wismuthähnlich glänzende Substanz, in Pseudomorphen nach den Formen des angewandten Sulfides, welches pyritähnlich krystallisirt. TiS ist an der Luft, gegen Wasser und verdünnte Schwefelsäure eben so beständig, wie die beiden anderen Sulfide. (*Liebig's Ann. Chem. 234, 257.*)

Ein neues Kohlehydrat, das Irisin, isolirte O. Wallach aus den Rhizomen von Iris Pseud-Acorus. Das Irisin ist von blendend weisser Farbe, bildet mit wenig kaltem Wasser übergossen einen kleisterähnlichen Brei, löst sich aber bei ganz schwachem Erwärmen völlig klar auf. Die wässerige Lösung ist stark linksdrehend und giebt mit Jod keinerlei Färbung. Dies Kohlehydrat ist mit keinem bis jetzt bekannten zu identificiren, dagegen steht es dem Inulin sehr nahe. Wenn man berücksichtigt, dass das Vorkommen von Inulin in der Topinamburknolle zu einer ausgedehnteren Verwerthung der letzteren geführt hat, so ist nicht als ausgeschlossen zu betrachten, dass das Vorkommen eines ähnlichen Stoffes in einer leicht anbaubaren Wasserpflanze zu einer praktischen Verwerthung derselben führen könnte. (*Liebig's Ann. Chem. 234, 364.*) *C. J.*

Nahrungs- und Genussmittel, Gesundheitspflege.

Wein. — J. Herz verbreitete sich in einem Vortrage über die Erkennung künstlich gefärbter Rothweine. Neben verschiedenen anderen, bereits bekannten Reactionen empfiehlt Verf. besonders den Brechweinstein als Reagens. 10—15 ccm des zu prüfenden Weines werden in einem Reagensglase mit ca. 5 ccm conc. Brechweinsteinlösung geschüttelt und dann im auffallenden und im durchfallenden Lichte betrachtet. Tritt nicht sogleich eine Farbenänderung ein, so stellt man die Mischung einige Stunden oder über Nacht bei Seite, wodurch sich ein gefärbter flockiger Niederschlag abscheidet. Aechte Rothweine der verschiedensten Herkunft nehmen hierdurch nur eine kirschrothe Farbe an, während sonst alle anderen versuchten rothen Farbstoffe die mannigfachsten Nüancen von violett ergaben. Es werden gefärbt:

Rothwein, ächt . . .	kirschroth,
Klatschrosen . . .	dunkelkirschroth,
Kirschen	violett,
Fliederfarbstoff . . .	rothviolett,
Heidelbeeren	blauviolett,
Ligusterbeeren . . .	rein violett.

Mit 90proc. Rothweine sind diese Farben natürlich weniger intensiv, aber nach längerem Kochen und durch Vergleichen mit reinem Rothwein noch sicher zu erkennen. (*Chemikerztg. 86, 968.*)

Samelson empfiehlt zur Erkennung gefärbter Rothweine das folgende Verfahren: Füllt man ein Reagensglas $^3/_4$ mit Wein, setzt salpetrigsaures Natron in wässeriger Lösung hinzu und lässt die Mischung stehen, so tritt Folgendes ein:

1) Bei Weisswein wird die Farbe desselben ein wenig dunkler und die Mischung bleibt klar.

2) Bei Rothwein entsteht ein Niederschlag, der sich nach einiger Zeit vollständig absetzt; die überstehende Flüssigkeit ist von gelber bis gelbbrauner Farbe. In denjenigen Fällen, bei welchen die überstehende Flüssigkeit nach Abscheidung des Niederschlags nicht ganz deutlich von gelber Farbe ist, lässt man die Mischung 24 Stunden stehen. Die gelbe Farbe tritt dann bei unverfälschten Rothweinen deutlicher hervor, während bei künstlich gefärbten Rothweinen die Länge der Zeit keinen Einfluss ausübt.

3) Bei einer Mischung von Weiss- und Rothwein ist je nach der Grösse des Weissweinzusatzes der Niederschlag kleiner oder grösser.

4) Bei Weissweinen, mit Farbstoffen roth gefärbt (Heidelbeere, Malve, Klatschrose, Orseille), entsteht kein Niederschlag.

5) Bei Rothweinen, mit künstlich roth gefärbten Weissweinen vermischt, sind neben dem entsprechend geringeren Niederschlage folgende Kennzeichen:

a. bei Heidelbeer- oder Malvenfarbstoff ist die überstehende Flüssigkeit violett;
b. bei Orseille ist die Flüssigkeit kirschroth gefärbt;
c. bei Klatschrosen ist die Flüssigkeit hellroth.

(*Chemikerztg. 86, 998.*)

C. Amthor: Analysen reiner 1884er Elsässer Weine:

	St. Pilt, Roth	St. Pilt, Weiss	Reichenweier Riesl.	Zellenberg, Weiss	Epfig, Weiss	Heiligenstein	Kleeburg, Roth	Kleeburg, Weiss	St. Nabor, Weiss	Oberehnheim, Weiss	Schiltigheim, Weiss	Sulz u. W., Weiss
Extract . .	2,735	1,807	2,022	1,963	1,982	2,096	1,873	2,117	2,286	1,997	2,013	2,091
Alkohol V. Pr. .	11,96	11,17	11,96	10,38	9,21	11,87	11,08	9,54	8,72	10,65	7,25	10,21
Alkohol G. Pr. .	9,64	9,0	9,64	8,36	7,4	9,57	8,93	7,67	7,0	8,57	5,81	8,21
Glycerin . . .	0,757	—	0,746	0,811	0,676	0,678	0,684	0,635	0,562	0,694	0,531	0,744
Freie Säure . .	0,53	0,575	0,59	0,61	0,635	0,72	0,58	0,95	0,96	0,655	0,71	0,79
Flüchtige Säure	0,08	0,063	0,061	0,069	0,06	0,064	0,067	0,041	0,03	0,077	0,085	0,03
Weinsäure . .	0	0,003	0,002	0	0	0,046	0,02	0,139	0,038	0	0,025	0,04
Weinstein . .	0,26	0,152	0,31	0,262	0,134	0,338	0,226	0,23	0,22	0,29	0,43	0,22
Asche	0,251	0,212	0,167	0,178	0,207	0,159	0,158	0,163	0,249	0,183	0,202	0,180
Phosphorsäure .	0,044	0,027	0,039	0,025	0,048	0,04	0,031	0,031	0,031	0,037	0,083	0,044
Stickstoff . .	0,039	0,014	0,037	0,033	0,014	—	0,017	—	—	0,044	—	—
Glycerinasche .	0,06	—	0,032	0,065	0,051	0,051	0,05	0,04	0,04	0,038	0,031	0,028
Rein-Glycerin .	0,696	—	0,714	0,745	0,624	0,628	0,634	0,595	0,522	0,650	0,50	0,715

Alle Weine entsprechen den üblichen Anforderungen. (*Zeitschr. f. anal. Chem. 86, 360.*)

G. Baumert publicirte eine umfassende Monographie der californischen Weine, nebst einem Anhange über Zusammensetzung amerikanischer Weine, californischer Weinlandserde und eines californischen „Grape Brandy". Ein kleiner Auszug aus dieser interessanten Arbeit findet sich bereits in diesem Archiv (S. 286 u. f.); auf das Uebrige kann an dieser Stelle nur verwiesen werden. (*Die landwirthsch. Versuchsstationen 1886, Separatabdr.*)

Essig. — H. Weigmann bespricht die Methoden der Unterscheidung von Wein- und Spritessig, welche auf dem Vorhandensein von grösseren Mengen von Weinsäure, Weinstein, Glycerin, Extract und Asche im ächten Weinessig beruhen. Verf. fand:

	Essigsprit	Aechter Weinessig	Weinessig und Essigsprit mit 20 Proc. Wein hergestellt
Spec. Gewicht	1,0177	1,0143	1,0107
Gesammtsäure (Essigsäure)	11,76 Proc.	8,05 Proc.	7,02 Proc.
Essigsäure (durch Destillation bestimmt) . . .	11,76 Vol. Proc. 11,55 Gew. -	7,88 Vol. Proc. 7,79 Gew. Proc.	6,90 Vol. Proc. 6,83 Gew. Proc.
Nicht flüchtige Säure (Weinsäure)	Spur	0,216 Proc.	0,145 Proc.
Alkohol	0,63 Gew. Proc.	1,19 Gew. Proc.	1,69 Gew. Proc.
Extract	0,301 -	0,875 -	0,654 -
Asche	0,033 -	0,121 -	0,089 -
Phosphorsäure	Spur	0,013 -	0,008 -
Weinstein	—	0,058 -	0,029 -
Freie Weinsäure	—	0,006 -	0,002 -
Glycerin	0,011 -	0,147 -	0,087 -

(*Repert. d. anal. Chem. 86, 402.*)

Cognac. — Will man sich von der Feinheit eines Cognacs überzeugen, so schwingt man ein Gläschen damit aus und stürzt dasselbe dann auf ein Blatt weisses Papier um. Man riecht zuerst die flüchtigsten, feinsten Bouquetstoffe, dann den Alkohol und schliesslich die Spuren von Oenanthäther, welche jeder Cognac enthält, schliesslich die Geruchstoffe, welche das Bouquet, die Sorte charakterisirend, bilden.

Eine Unterscheidung von ächtem Cognac von Façoncognac mittelst chemischen Reactionen ist nicht maassgebend. Bei dem Ankauf von Cognac ist man daher auf die Ehrenhaftigkeit und Solidität der Bezugsquellen angewiesen. (*Chem. Centralbl. 86, 638.*)

Branntwein. — A. Stutzer und O. Reitmair machen weitere Mittheilungen über die Bestimmung des Fuselöls im Branntwein (vrgl. Archiv S. 677). Die Verf. prüften die Methode von J. Traube, welche auf Anwendung des Capillarimeters beruht. Bei genauer Einhaltung aller Vorsichtsmaassregeln, besonders bei genauer Berücksichtigung der Temperatur, sowie jedesmaliger Austrocknung des Capillarrohrs vor der Bestimmung giebt die Capillarmethode Resultate, die sich mit denen der Ausschüttlungsmethode sehr häufig vollständig decken (falls z, B. keine ätherischen Oele vorhanden sind), und spricht diese Thatsache sehr zu Gunsten der beiden auf ganz verschiedenen Principien beruhenden Verfahren. Der Ausschüttlungsmethode dürfte jedoch so lange der Vorzug gegeben werden, bis es gelingt bei der Capillarmethode die bisweilen beobachtete störende Beeinflussung durch ge-

wisse Bestandtheile der Trinkbranntweine aufzuheben. (*Repert. d. anal. Chem. 86, 385—390.*)

Bier. — J. Herz publicirt eine Analyse des Lichtenhainer Biers, jenes in Jena und auch in anderen Universitätsstädten sehr beliebten trüben Bieres.

Spec. Gew.	1,0071
Alkohol, Gew. Proc.	3,02
Extract	3,22
Ursprüngl. Extract .	9,16
Vergährungsgrad . .	64,85
Asche	0,128
Säure (Milchsäure) .	0,2376
Essigsäure	0,0101
Zucker (Maltose) . .	0,66
Dextrin	1,42

Im Bodensatze fand Verfasser Calciumoxalatkrystalle. Ausser Hefe und Spaltpilzen enthält dasselbe auch Oxalsäure als solche in Lösung, vermuthlich in Folge einer Umwandlung von Milchsäure durch die energische Gährung, welche das Lichtenhainer Bier durchzumachen hat. (*Repert. d. anal. Chem. 86, 301.*)

Milch. — J. Szilasi wendet die Diphenylaminreaction in der Milchanalyse (vgl. Archiv, S. 683) in folgender Weise an: In eine kleine Porzellanschale wird circa 1 cc schwefelsaure Diphenylaminlösung (Auflösung von Diphenylamin in conc. Schwefelsäure) gegeben, dazu mittelst eines Glasstabes einige Tropfen Milch dazugetröpfelt und ruhig stehen gelassen. War die Milch mit salpetersäurehaltigem Wasser verdünnt, so entsteht sogleich oder nach einiger Zeit, je nach der Beschaffenheit und der Menge des zugesetzten Wassers die bekannte blaue Färbung. (*Repert. d. anal. Chem. 86, 436.*)

F. Goppelsroeder: Kurze Anleitung zur praktischen Prüfung der Milch. — 1) Vor allem muss der Inhalt des Gefässes, aus welchem die Milchprobe zur Untersuchung entnommen werden soll, durcheinander gemischt werden, damit nicht eine rahmreichere oder eine rahmärmere Milch zur Untersuchung gelange.

2) Die Milch ist auf Farbe, Geschmack und Geruch zu prüfen. Die Farbe der normalen Kuhmilch ist entweder rein mattweiss oder ins gelbliche spielend. Normale Milch hat reinen, milden, süsslichen Geschmack und einen nur schwachen der Milch eigenartigen nicht unangenehmen Geruch.

3) Man halte einen blauen Lackmuspapierstreif an dem einen Ende und tauche das andere Ende während einer Minute in die Milch ein. Normale Milch verändert entweder die blaue Farbe gar nicht oder höchstens in violettlich (violettlicher Schein bis violettlich). Röthet sich das blaue Lackmuspapier, so ist die Milch sauer. Verändert sich die Farbe nicht, so prüfe man noch mit einem rothen Lackmuspapierstreif, welcher bei normaler Milch unverändert bleiben soll, während er blau würde, wenn der Milch zum Beispiele eine grössere als zur Abstumpfung etwaiger Milchsäure nöthige Menge Soda zugesetzt worden war. Freilich kann eine bläuliche Färbung des rothen Lackmuspapiers auch von krankhaftem Zustande der Kühe herrühren.

4) Man erwärme eine kleine Menge der Milch zum Kochen, wobei sie sich gelb oder braungelb färbt, wenn ein Zusatz eines alkalischen Mittels, wie zum Beispiele von Soda oder Natriumbicarbonat stattgefunden hatte. (Ich bin von jeher gegen die alkalischen neutralisirenden Zusätze gewesen, weil dadurch die Abrahmung möglicher gemacht wird. In gewissen Staaten ist freilich ein solcher Zusatz von Soda oder Natriumbicarbonat innerhalb gewisser Grenzen gestattet; wer aber will controliren, wie gross die zugesetzte Menge war? Nur wenn solche Zusätze gar nicht erlaubt sind, wird der Milchproducent oder Milchhändler alles aufbieten müssen, damit die Milch sich nicht scheide, ehe sie in die Hände des Consumenten gelangt.)

Die beim Kochen entstehende Färbung der Milch kann auch von gewissen pathologischen Zuständen der Milch liefernden Kühe herrühren. Der chemische Sachverständige wird die Frage entscheiden müssen, ob ein Zusatz von Soda oder Natriumbicarbonat stattgefunden hatte oder nicht. Die Probe mit dem rothen Lackmusstreif giebt auch schon Aufschluss.

Scheidet sich die Milch beim Kochen, so ist sie sauer, sei es in Folge von zu lange stattgehabtem Abrahmen oder von Unreinlichkeiten oder von sonstigen Ursachen; sie hat ihre Haltbarkeit verloren und ist auch zum sofortigen Genusse untauchlich. Es hat sich durch Gährung der Milchzucker zum Theil in Milchsäure verwandelt, wodurch die Ausscheidung des Käsestoffs und das Gerinnen der Milch bewirkt wird, welches bei einer nur geringen Menge von Milchsäure erst beim Kochen eintritt, bei einer grösseren Menge aber schon in der Kälte. (In den heissen Tagen oder bei Gewitterluft sollte die gesammte frisch ins Haus gelieferte Milch sofort aufgekocht werden, wodurch ihr Gerinnen verhindert und ihre Haltbarkeit vermehrt würde. Das Aufkochen darf nicht erst nach einigen Stunden geschehen, während welchen die Milch vielleicht an einem Orte aufbewahrt wurde, wo alle Bedingungen dazu vorhanden sind. Oft wird eben auch über die Milchproducenten geklagt, während doch die Milchconsumenten die Schuld tragen.)

5) Man tauche sorgfältig in die im gläsernen Crêmometer enthaltene Milch, nach Bestimmung der Temperatur derselben, das bekannte gläserne Laktodensimeter von Quevenne ein, lese den Grad ab, bis zu welchem es in der Milch einsank, und rechne ihn mit Hülfe der durch alle möglichen Werke und Schriften verbreiteten Correctionstabelle auf die sogenannte Normaltemperatur von 15 Grad Celsius = $12^1/_2$ Grad Réaumur um, so dass man also den Grad notirt, bis zu welchem das Instrument bei der Normaltemperatur eingesunken wäre. Natürlich müssen die Instrumente, Laktodensimeter und Thermometer, vor ihrer Anwendung auf ihre Genauigkeit geprüft worden sein.

Gemäss den bisher in den verschiedensten Ländern von zahlreichen Fachmännern angestellten Beobachtungen bewegen sich die Grade am Lactodensimeter bei der Normaltemperatur innerhalb der Grenzen 1,029 und 1,034 (1,035). Sinkt das Lactodensimeter nur bis unter 34 ein, so ist es ein Zeichen, dass die Milch durch Abrahmen schwerer gemacht worden war, und sinkt das Instrument sogar bis über 29 ein, so ist die Milch durch Zusatz von Wasser leichter gemacht worden.

Ein Milchfälscher kann es aber so einrichten, dass das Instrument bis innerhalb der normalen Grenzen einsinkt, indem er, nach Schwermachen der Milch durch Abrahmen, dieselbe durch Zusatz von Wasser wieder um so viel leichter macht, dass das Instrument bis zum normalen Grade einsinkt. Deshalb ist die Untersuchung 6 und namentlich die Nr. 7 höchst wichtig, nach deren Ausführung eine solche doppelte, der Untersuchung 5 entgangene Fälschung mit aller Sicherheit zu Tage tritt.

6) Man füllt einen jener unter dem Namen Chevallier'sches Crêmometer bekannten 20 cm hohen und 4 cm breiten Cylinder, welcher von seinem in einer Höhe von 15 cm liegenden Nullpunkte an in 100 gleiche Abschnitte getheilt ist, bis zum Nullstriche mit der zu untersuchenden Milch und stellt sie während 24 Stunden an einem Orte auf, dessen Temperatur sich nicht wesentlich von 15° Celsius entfernt. Hernach liest man die Volumprocente des nach oben gestiegenen und von der nun fettarmen Milch abgesonderten Rahmes mit Hülfe der in das Glas geätzten Eintheilungsstriche ab und beobachtet auch die Consistenz des Rahmes. (Ich bediene mich seit einiger Zeit zu meinen Rahmbestimmungen etwas weiterer Cylinder von 5,9 cm Durchmesser im Lichten und von 16,5 cm Höhe.)

7) Nach Abnahme des Rahmes folgt nun mit dem schon für 5) angewandten Laktodensimeter die Bestimmung des specifischen Gewichtes der abgerahmten sogenannten blauen Milch, das heisst, man liest unter Beob-

achtung der Temperatur der Milch den Grad ab, bis zu welchem das Laktodensimeter einsinkt, und berechnet ihn auf die Normaltemperatur mit Hülfe der zweiten Correctionstabelle.

Laut den bisherigen Beobachtungen zahlreicher Fachmänner der verschiedensten Länder bewegen sich die Laktodensimetergrade für abgerahmte Milch bei der Normaltemperatur innerhalb der Grenzen 1,032 und 1,037 (1,032 und 1,039). Liegen sie über der Zahl 32, so ist die Milch durch Wasserzusatz leichter gemacht worden und liegt entschieden Fälschung durch Zusatz von Wasser vor; sinkt aber das Instrument nicht bis zu 37 (39) ein, so muss durch eine genaue chemische Untersuchung ermittelt werden, ob die grössere Schwere der Milch eine wirklich natürliche ist und von einem ausgezeichnet reichlichen Gehalte an den festen Bestandtheilen herrührt, oder ob dieselbe von einem Zusatze herrührt.

Eine weit öftere Bestimmung des specifischen Gewichts der abgerahmten Milch und der Rahmmenge, als es leider bisher der Fall war, ist dringend nothwendig. Dadurch erst erhält die Quevenne-Müller'sche Methode ihre durch keine andere bis heute bekannt gewordene Methode erreichte Sicherheit. (*Separatabdruck.*)

Butter. — C. Virchow macht Mittheilungen über die Unterscheidung von Natur- und Kunstbutter. Verf. weist darauf hin, dass bei Kunstbutter und noch mehr bei gemischter Butter die Grenzwerthe bei der Reichert-Meissl'schen Prüfungsmethode zweifelhaft werden, wenn dieselben stark ranzig sind. Merkmale alter Kunstbutter sind: talgige, feste Beschaffenheit; schwacher Geruch und Geschmack; Fehlen des charakteristischen Buttergeruchs; das geschmolzene Fett bleibt überhaupt oder lange Zeit trübe; unvollkommene Verseifung in der gleichen Zeiteinheit, wo Naturbutter vollkommen verseift ist; die Aetherlösung des Fettes der Kunstbutter bleibt klar, unter Umständen, wo aus Aetherlösung des Naturbutterfettes krystallinische Abscheidungen stattfinden.

Zur Bestimmung der Rancidität wurden 5 g klaren Butterfettes in 10 ccm Aether gelöst, dann mit 20 ccm absoluten Alkohols versetzt und mit $^{1}/_{10}$-Normallauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn titrirt. Hierbei ergab sich, dass Butter, der die obigen Merkmale einer Kunstbutter fehlten, mit auffällig niedrigen Fettsäurezahlen, in den meisten Fällen eine hohe Rancidität hatte. Solche Butter hat auch stets einen sehr starken Buttergeruch, in Fällen hochgradiger Zersetzung den Geruch des Roquefortkäses.

Aus seinen Versuchen zieht Verf. den Schluss, dass die Ranciditäts-Zersetzung sich im Wesentlichen auf die Glyceride der flüchtigen Fettsäuren erstreckt, namentlich nimmt die Buttersäure ab. In Folge dessen kann reine Naturbutter unter Umständen mehr oder minder den Charakter einer Kunstbutter annehmen. Die Rancidität ist nicht direct proportional dem Verlust an flüchtigen Fettsäuren. Eine hohe Rancidität ist daher immer ein Kriterium von alter Naturbutter.

[Ranzige Butter sollte überhaupt in die Categorie der verdorbenen Nahrungsmittel gehören und daher vom Verkauf als Butter ausgeschlossen sein. Ref.] (*Repert. d. anal. Chem. 86, 489—495.*)

Käse. — Frehse und Tissot berichten über Färbung von Käse mit Chryseolin II oder Jaune II. Bei der Isolirung des Farbstoffs leistete Methylalkohol gute Dienste.

Wurst. — O. Schweissinger beobachtete, dass er Fuchsin aus gefärbter Wurst nicht in der üblichen Weise durch Alkohol extrahiren konnte. Wohl aber gelang es durch mikroskopische Prüfung. (*Pharmac. Centralh. 86, 441.*)

Pfeffer. — H. Weigmann theilt seine Erfahrungen über die chemische Untersuchung des Pfeffers mit.

	1. Penang (weiss)	2. Singapore (weiss)	3. Weiss (unbek. Abst.)	4. West-Coast-Penang (schw.)	5. Singapore (schw.)	6. Trang (schwarz)	7. Siam (schwarz)	8. Achun (schw.)	9. Lampong (schwarz)	10. Tellicherry (schwarz)	11. Aleppi (schwarz)
Wasser	15,2	14,80	13,10	13,5	12,8	12,8	12,2	12,7	13,2	14,1	13,6
Rohasche	2,8	1,1	3,2	4,7	3,4	5,0	4,3	6,8	7,3	4,5	4,9
Reinasche	2,5	1,0	2,9	4,2	3,3	4,6	4,0	5,1	5,8	4,4	4,6
Sand	0,3	0,1	0,3	0,5	0,1	0,4	0,3	1,7	1,5	0,1	0,3
Holzfasern	5,64	5,12	5,93	13,6	12,6	13,7	13,6	15,2	14,7	13,5	11,8
Stärke, resp. in Zucker überführbare Stoffe, Proc. Traubenzucker	55,8	62,5	57,8	42,8	43,6	42,6	41,0	42,8	34,5	43,7	32,1
Auf sandfreie Trockensubstanz berechnet:											
Traubenzucker	66,0	73,5	66,7	49,8	50,0	49,1	46,8	50,0	40,4	50,9	37,3
Holzfaser	6,7	6,02	6,84	15,8	14,5	15,8	15,6	17,7	17,3	15,7	13,8

1. Erdig überzogen, enthält viele schwarze Körner. 2. Rein, mit wenig schwarzen Körnern. 3. In London präparirt. 4. Viele Stiele. 5. Sehr schöne Probe. 6. Viele unentwickelte Beeren. 7. Hellere Sorte, viele Stiele. 8. Viele Stiele. 9. Rein, mit weissen Körnern. 10. Sehr schöne Probe. 11. Kleine Sorte mit braunschwarzer Schale.

Die Stärkebestimmungen sind nach Lenz (vergl. Archiv 223, 111) ausgeführt. Verf. findet die Schwankungen zu gross, um danach allein schon auf eine Fälschung schliessen zu können. Im Verein mit der Cellulosebestimmung und der mikroskopischen Prüfung dürften dieselben doch immer einen gewissen Werth haben. (*Repert. d. anal. Chem. 86, 399—402.*)

Luft. — K. B. Lehmann publicirt experimentelle Studien über den Einfluss technisch und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus. Die bezüglichen Untersuchungen erstrecken sich zumeist auf Ammoniakgas und Salzsäuregas.

Für Salzsäure bezeichnet Verf. als obere Grenze der Zulässigkeit in der Fabrikluft 1—1½ Zehntel pro mille. 0,1—0,14 wurden von Katzen und Kaninchen eben noch mit geringen Reactionserscheinungen und ohne Nachwehen vertragen; 0,3 pro mille zeigte schon eine leichte Wirkung auf die Cornea von Kaninchen und Meerschweinchen.

Für Ammoniak glaubt Verf., dass 0,3—0,5 pro mille bei einiger Gewöhnung längere Zeit ohne wesentlichen Schaden ertragen werden können, und dass 1—2 pro mille bei kurzem Aufenthalt ohne Gefahr sind. Jedenfalls aber dürften Mengen über 0,5 pro mille in Räumen für längeren Aufenthalt als entschieden unzulässig zu bezeichnen sein.

Als wirksamstes Schutzmittel gegen alle Gasvergiftungen empfiehlt Verf. zweckmässige Construction, dichtes Schliessen der verwendeten Apparate und daneben Einrichtung einer wirksamen Ventilation. (*Archiv für Hygiene 86, 1—126.*) *E. S.*

Vom Auslande.

Unbeständigkeit von Mixturen mit Chloralhydrat, Bromkalium und Alkohol. — In Anknüpfung an eine frühere Mittheilung giebt Geo. F. H. Markoe eine Anzahl neuer Beispiele zersetzlicher Mixturen mit Chloralhydrat. Bei Gegenwart von Tincturen, Elixiren resp. Alkohol enthaltenden Mitteln scheidet sich, wenn nicht grosser Ueberschuss von Alkohol oder Wasser vorhanden ist, Chloralalkoholat in der Flüssigkeit aus. Die Gegenwart von Zucker begünstigt die Abscheidung. (*Pharm. Journ. Transact. Vol. XVII. 1886. S. 10.*)

Chloralcamphor. — Ueber dieses Mittel, welches bekanntlich eine aus gleichen Theilen Chloralhydrat und Camphor bestehende Flüssigkeit ist, hat Ch. W. Albright Versuche gemacht. Es ist davon zu erwähnen, dass mit grösseren Mengen Campher (1 : 3) eine trockene Masse erhalten wird. Glycerin und Chloralcamphor in gleicher Menge erhitzt, giebt eine Flüssigkeit, die beim Erkalten gelatinirt und sich in Alkohol, aber nicht in Wasser löst. (*Amer. Pharm. Journ. 1886 S. 282.*)

Chloralmenthol. — H. V. Becker giebt zu diesem Mittel, welches von verschiedenen amerikanischen Aerzten äusserlich angewendet wird, folgende Vorschrift: Man reibt gleiche Theile Chloralhydrat und Menthol zusammen und erwärmt ein wenig im Wasserbade, bis die Masse halb geschmolzen ist. Die ölige Masse ist in Alkohol, Chloroform, Benzin, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich. Zugleich giebt Becker folgende Farbenreaction an: Bringt man einige Tropfen der Flüssigkeit mit eben so viel Schwefelsäure zusammen, so entsteht zuerst eine gelbe, darauf orangegelbe Flüssigkeit, welche grüne Streifen bekommt, beim Umrühren blau wird und sich in Alkohol farblos löst. (*Amer. Journ. Pharm. 1886. S. 283.*) Dr. *O. S.*

Ausländische Drogen.

Polygonum Hydropiper. Polygonin-Säure. — C. J. Rademaker widerlegt in ziemlich scharfer Weise die negativen Resultate, welche Trimble und Schuchard bei der Analyse von Polygonum Hydropiper erhielten. Er bestätigt nochmals das Vorhandensein der bereits 1871 von ihm isolirten Polygoninsäure und giebt ein mikroskopisches Bild dieser Säure. Dieselbe krystallisirt in wohl ausgebildeten Nadeln, giebt weder mit Eisensalzen, noch mit Leim Niederschläge und ist also nicht, wie Trimble und Schuchard behauptet hatten, identisch mit Gerbsäure. (*Amer. Journ. Pharm. 1886. S. 279.*)

Huamanripa. — Cryptochaetis andicola, eine Pflanze aus der Familie der Synantheraceae, welche auf der Höhe der Anden wächst, wird als Mittel bei Bronchialaffectionen empfohlen. Nach M. Bignon enthält die Droge ein aromatisches Harz. (*New Remed., d. Chem. u. Drugg. 1886. Juli. 17.*)

Dr. *O. S.*

C. Bücherschau.

Archiv der Pharmacie, Gesammtverzeichniss des Inhalts der Jahrgänge 1858—1873, bearbeitet im Auftrage des Vorstandes des Deutschen Apotheker-Vereins von Dr. Herm. Thoms, Apotheker. Halle. In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses. 1886. — Wer häufiger in die Lage kommt, über einen bestimmten Gegenstand oder über die Arbeiten eines bestimmten Autors durch Nachschlagen in unserem Archiv sich orientiren zu wollen, der weiss, was es heisst, eines Generalregisters über den Inhalt der letzten 28 Jahrgänge entbehren zu müssen. Ja man kann sagen, der Werth des Besitzes der Archivsammlung wird durch die Existenz guter Generalregister geradezu verdoppelt; denn wie Wenige haben Zeit und Lust, sich im einzelnen Falle durch die Inhaltsverzeichnisse einiger Dutzende von Bänden hindurchzuarbeiten. Darum gebührt dem fleissigen Verfasser des heute vorliegenden, volle 16 Jahrgänge umfassenden und mit anerkennenswerther Genauigkeit und Vollständigkeit ausgeführten Hauptregisters der grösste Dank dafür, dass er für uns alle diese Mühe übernommen und uns ein neues Verzeichniss in einer Gestalt vorgelegt hat, welche allgemein ansprechen und befriedigen dürfte

Die ersten 220 Seiten des elegant gebundenen, zu dem Selbstkostenpreise von 3 ℳ per Exemplar für die Vereins-Mitglieder erhältlichen Bandes umfassen das alphabetisch geordnete Sachregister, die folgenden 20 die Bücherschau in gleicher Anordnung, und die restirenden 150 Seiten bringen das Autorenverzeichniss, wobei die von einem einzelnen Autor herrührenden Publikationen unter sich wieder alphabetisch geordnet erscheinen.

Die auf den ersten Blick befremdlich erscheinende Thatsache, dass das Register gerade mit dem Jahre 1873 abschliesst, also nicht 15, sondern 16 Jahre umfasst, und sich andererseits auch nicht an ein Kalenderdecennium anlehnt, hat ihren Grund in dem Umstande, dass von dem folgenden Jahre 1874 an das Archiv auch an die Mitglieder des früheren süddeutschen und inzwischen mit dem norddeutschen zu dem deutschen verschmolzenen Apotheker-Vereins versendet wurde, das vorliegende Hauptverzeichniss also gerade an diesem Wendepunkte abschliesst.

So vollkommen dieses zu billigen ist, so dürfte doch der Wunsch gerechtfertigt sein, dass von jetzt an eine Uebereinstimmung zwischen Kalenderdecennium und den periodisch erscheinenden Hauptverzeichnissen hergestellt werde entweder dadurch, dass das nächste Hauptverzeichniss mit dem Jahrgange 1879 abschliesse oder, was vielleicht noch besser wäre, indem man bis zu dem ja nicht mehr fernen Jahre 1889 wartet. In letzterem Falle würde das nächste Generalregister mit dem heute vorliegenden ungefähr gleichen Umfang haben.

Hoffen wir, dass Herr Dr. Thoms, welcher diesmal seine Aufgabe so glücklich gelöst hat, sich dann abermals zur Uebernahme einer solchen werde bereit finden lassen, damit so die seiner Zeit von Wittstein begonnene Arbeit dauernd in guten Händen ruhe. Den Besitzern der betreffenden Archivjahrgänge aber kann in ihrem eigenen Interesse nur die Anschaffung des heute vollendeten Verzeichnisses empfohlen werden.

Heidelberg. Dr. *Vulpius.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 21. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Verbesserte Guajakreaction zum Nachweise der Pinienöle, besonders des Terpentinöls in ätherischen Oelen, Balsamen etc.

Von H. Hager.

Bekanntlich wurde von mir vor einem Jahre unter dem Titel: „Chemische Reactionen zum Nachweise des Terpentinöls in den ätherischen Oelen, in Balsamen etc.“ (Verlag von Jul. Springer) eine Broschüre der Oeffentlichkeit übergeben, welche das in der Ueberschrift erwähnte Thema behandelt. Mittelst der in dieser Broschüre näher beschriebenen Guajakreaction lässt sich Terpentinöl leicht und sicher nachweisen. Der Vorgang und die Ausführung der Reaction, welche genau genommen eine Ozonreaction ist, war mir immer noch zu umständlich und suchte ich nach einem leichteren, einfachen und bequemeren Verfahren, was mir auch gelungen ist, und habe ich gleichzeitig eine sehr scharfe, aber nur physikalische Probe aufgefunden, welche ich mit „Tropfprobe“ bezeichnen und hier nur in ihrer Beziehung zur chemischen Guajakreaction erwähnen werde. Später werde ich speciellere Mittheilung davon machen. Vorliegend bespreche ich die neue modificirte Guajakreaction, welche sich von derjenigen in jener Broschüre besprochenen dadurch unterscheidet, dass ein Erhitzen und Aufkochen der Reactionsmischungen im Allgemeinen nicht stattfindet und die Reactionen nicht durch Citronellöl, welches nicht immer in reinem Zustande zu erlangen ist, sondern mittelst Amylalkohols bewerkstelligt werden.

Die in oben erwähnter Broschüre referirten Reactionen anzuwenden, bleibt dem Chemiker überlassen, doch mache ich darauf aufmerksam, dass in Stelle des stimulatorischen, des zur Ozonbildung anregenden Citronellöls, in den meisten Fällen eine zweifache Menge Amylalkohol zur Anwendung kommen kann, um denselben Reactionszweck zu erreichen.

Das sogenannte französische Terpentinöl ist bekanntlich ein kräftiger Ozonbildner, das kräftigste Ozonoprothymöl. Nehmen wir eine Fensterglasscheibe zur Hand und versetzen dieselbe in einen Zustand, dass ihr keine Electricität anhaftet, was man durch wechselndes Einlegen zwischen die Blätter eines Buches in Zeit mehrerer Stunden erreicht. Beim Herausnehmen darf die Glasfläche weder mit der Hand berührt werden, noch darf eine wärmere Temperatur, auch kein Druck darauf einwirken.

Setzen wir mittelst electricitätsfreien Glasstabes (oder mittelst blanken Eisenstabes) auf das Glas einen Tropfen *Ol. Caryophyllorum*, *Ol. Palmae roseae*, *Ol. Foeniculi*, *Ol. Gaultheriae procumbentis*, *Ol. Geranii*, *Ol. Culilabani* oder eines anderen nicht ozonoprothymen Oels, so zeigt der Tropfen die Form eines Kugelsegmentes mit glattem Rande und er bewahrt auch diese Form mehrere Stunden. Setzen wir dagegen auf das Glas einen Tropfen Terpentinöl, so erhalten wir ebenfalls zunächst ein Kugelsegment, welches aber unter Verlust dieser Form schon nach einer Minute grösser geworden ist und spitze Zungen, Strahlen und Ecken aussendet. Der Tropfenfleck wird immer grösser und bildet nach einer halben Stunde einen zehnmal grösseren Fleck mit strahligem und eckigem Rande. Dieser Vorgang ist ein stärkerer, wenn das Terpentinöl mit einem Stimulator, einem zur Ozonbildung anregenden Körper, z. B. mit etwas Amylalkohol, absolutem Aethylalkohol, Citronellöl etc. zuvor versetzt wurde.

Ist ein gegen Ozonbildung gleichgültiges (adiaphorisches) oder auch ein antiozonoprothymes, so wie ein schwaches ozonoprothymes Oel mit Terpentinöl versetzt, so giebt sich dies an dem Verhalten des auf electricitätsfreies Glas gesetzten Tropfens zu erkennen. Während z. B. schwach ozonoprothyme Oele, wie *Ol. Pini silv.*, *Ol. Pini pumilionis*, *Ol. Cajaputi*, *Ol. Eucalypti* etc., nur sehr langsam die Kugelsegment-Tropfenform verändern, etwa nach 10 — 15 — 30 Minuten, geht diese Veränderung im Verlaufe von 1 — 5 Minuten vor sich, wenn ein solches Oel mit französischem Terpentinöl versetzt oder verfälscht ist.

Enthält das mit Terpentinöl verfälschte Oel gleichzeitig etwas Weingeist, welcher die Ozonbildung kräftiger anregt, also stimulatorisch wirkt, so ist auch die Veränderung des auf Glas gesetzten Tropfens eine schneller eintretende und lebhaftere. Der Ozonakt versetzt den Tropfen in einen lebhafteren electrischen Zustand.

Ein nur mit Weingeist verfälschtes Oel von adiaphorischer Beschaffenheit, also ein Oel, welches nicht zur Ozonbildung disponirt, auf electricitätsloses Glas getropft, zeigt ebenfalls alsbaldige Veränderung des Tropfenfleckes. In diesem Falle wird der Tropfen in Folge der Verdunstung des Weingeistes electrisch und das Oel in einen ozonoprothymen Zustand versetzt.

Mit diesen Angaben will ich vorläufig darauf hindeuten, dass man mittelst dieser Tropfprobe die meisten ätherischen Oele prüfen kann, ob sie mit Terpentinöl oder Weingeist gefälscht sind. In Bezug zum Terpentinölnachweise ist die Ursache der Tropfprobe dieselbe wie in der Guajakprobe, nämlich Ozonbildung und in Folge derselben Eintritt in einen electrischen Zustand, wie letzterer bekanntlich jede chemische Action begleitet. Je nach der ozonoprothymen Befähigung eines ätherischen Oeles kommen die Erscheinungen in der Tropfprobe und in der Guajakprobe schneller oder langsamer zur Wahrnehmung.

Von Wichtigkeit ist es, die Ozonwirkung auf eine Substanz zu übertragen, welche mit Aufnahme des Ozonsauerstoffs eine auffallende Farbe annimmt. Eine solche Substanz ist die Guajakonsäure, welche wir mittelst Steinkohlenbenzins oder Benzols dem nativen Guajakharze entziehen und in dieses Lösungsmittel überführen können. Zu beachten ist, dass eine mit absolutem Weingeist aus nativen Guajakharz hergestellte Tinctur mit Terpentinöl keine Reaction ergiebt. Nur der Auszug mittelst des Benzols vermag die Terpentinölreaction zuzulassen, die Guajakonsäure wird vorwiegend vom Benzol gelöst.

Zu der Ausführung der vorliegenden verbesserten Guajakreaction auf Terpentinöl sind zwei mittelst Benzols (Steinkohlenbenzin) hergestellte Auszüge des Guajakharzes erforderlich, nämlich

1) benzolige Guajakharztinctur,
2) benzolige Tinctur aus nativem Guajakharze, welche ich mit Nativguajakharztinctur bezeichnen werde.

Zur Reaction dürfte allezeit die zweite Tinctur genügen, doch ziehe ich die erstere deshalb heran, weil sie die Reaction schneller herbeiführt und auch in den meisten Fällen genügt.

Darstellung der benzoligen Guajakharztinctur. Es werden 3,0 g frisch gepulvertes natives Guajakharz mit 1,25 g frisch gepulvertem gereinigtem (depurirtem) Guajakharz gemischt und im Schatten nach und nach in eine 120 ccm Benzol enthaltende

Flasche eingetragen und zwar unter anhaltendem Agitiren, um die Bildung eines starren, fest anhängenden Bodensatzes zu verhindern. Später ist das Schütteln $^1/_4$ — $^1/_2$ stündlich zu wiederholen. Nach $1^1/_2$ — 2tägiger Maceration am schattigen oder dunklen Orte lässt man an demselben Orte absetzen, um zu decanthiren. Hätte sich ein Bodensatz fest angesetzt, so ist derselbe behufs der Agitation mittelst Glasstabes abzustossen. Sonnenlicht, auch gebrochenes Tageslicht ist von der Flasche mit ihrem Inhalte abzuhalten.

Die Pulver aus dem nativen und dem depurirten Harze sind frisch, d. h. kurz vor der Maceration durch Reiben in einem Porzellanmörser und Durchschlagen durch ein kleines Drahtsieb (Theesieb) am schattigen Orte herzustellen. Eine Filtration des benzoligen Auszuges darf nicht stattfinden. Wenn das Decanthat auch etwas trübe ist, so tritt dieser Umstand während der Reaction nicht störend ein. Das sehr schwach gelbliche, etwa 110 ccm betragende Decanthat ist unter dichter Verkorkung der Flasche vor Tageslicht sorgfältig zu schützen und stets an einem dunklen oder tief schattigen Orte zu bewahren.

Das Agitiren ist so auszuführen, dass die Flüssigkeit mit der Luft nicht durchschüttelt wird, es ist also die Flüssigkeit in eine kreisende Schwingung zu versetzen, oder, wenn die Flasche ziemlich gefüllt ist, um ihre Längsachse zu drehen.

Darstellung der benzoligen Nativguajakharztinctur. Diese Tinctur wird aus 4,0 g frisch gepulvertem nativen Guajakharz und 120 ccm Benzol (Steinkohlenbenzin) in ganz gleicher Weise wie die vorerwähnte dargestellt und aufbewahrt. Das fast farblose Decanthat findet vorwiegend bei den Ozonoprothymölen Anwendung, doch ersetzt es im Nothfalle auch die benzolige Guajakharztinctur, die Reaction hat dann aber einen langsameren Verlauf.

Tageslicht, auch das gebrochene, färbt die benzoligen Guajakharztincturen blau und macht sie für die Reaction unbrauchbar, obgleich im Verlaufe mehrerer Stunden im Schatten das Blau schwindet und gelbliche Farbe wieder eintritt. Diese Tincturen sind also sorgfältig an einem tief schattigen oder dunkelen Orte aufzubewahren. Am besten ist es, das Gefäss mit einer dunklen Papphülle zu umgeben.

Stimulatoren. Wenn man einige Tropfen Terpentinöl mit 1 — 2 ccm jener benzoligen Harztincturen mischt, so erfolgt daraus keine Reaction. Es ist der Zusatz einer Flüssigkeit nothwendig,

welche das Terpentinöl zur Ozonbildung anregt. Solche stimulatorische Flüssigkeiten sind Amylalkohol, Aethylalkohol, Citronellöl, manche Sorte Kalmusöl, Spiköl etc. Giebt man in ein enges Reagirglas 10 Tropfen Terpentinöl und circa 2 ccm benzolige Guajakharztinktur, so erfolgt durch Agitation, auch beim Erhitzen auf 40—50 °C., immer nur eine gelbe Mischung. Ueberschichtet man nun diese Mischung mit 10—20 Tropfen Amylalkohol, so erfolgt sehr bald an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine Blaufärbung. Mischt man beide Flüssigkeitsschichten, so färbt sich die ganze Mischung blau, sogar nach einigen Minuten oder bei gelinder Wärme sofort dunkelblau. Den Ozonsauerstoff bindet, wie schon erwähnt ist, die in der Guajakharztinctur vertretene Guajakonsäure, sich blau färbend. Die stimulatorische, die Ozonbildung anregende Substanz muss selbstverständlich von der Art sein, dass sie auf die Guajakonsäure nicht verändernd einwirkt und damit den glatten Verlauf der Reaction sichert.

Ein die Ozonbildung selbstständig fördernder Factor ist das Tageslicht und besonders directes Sonnenlicht. Die Reaction darf deshalb nur am tiefschattigen Orte vorgenommen werden. Schon im gebrochenen Tageslichte nimmt im Verlaufe von 10—15—30 Minuten die gelbliche benzolige Guajakharztinctur blaue Färbung an. Der Schatten, welcher etwa zwischen gebrochenem Tageslichte und Finsterniss liegt, bleibt ohne Wirkung auf die Reactionsmischung. Das öfters sich wiederholende Betrachten der Mischung während weniger Secunden im gebrochenen Tageslichte bleibt so ziemlich ohne Einfluss.

Zur Prüfung ätherischer Oele, welche ein antiozonoprothymes Verhalten zeigen, deren mit Terpentinöl versetzte Reactionsmischungen keine Blaufärbung annehmen, schreitet man zunächst zu einem vermehrten Zusatz der stimulatorischen Substanz, und wenn damit der Zweck nicht erreicht wird, zum Zusatz einer zweiten stimulatorischen Substanz. Hatte man zuerst Amylalkohol in doppelter Menge zugesetzt und die Controlprobe zeigt im Verlaufe von 20 Minuten keine Blaufärbung, so setzt man noch Aethylalkohol, anfangs in mässiger, und wenn nöthig, dann in vermehrter Menge hinzu und wendet schliesslich, wenn auch im letzteren Falle Indifferenz verharrt, Erwärmen auf 40—50 °C. an. Uebrigens reicht die combinirte Wirkung zweier Stimulatoren in den meisten Fällen aus, den Zweck im Verlaufe von einigen Minuten erreichen zu lassen.

Ob das zu prüfende ätherische Oel bezüglich der Ozonbildung adiaphorisch (gleichgültig) oder ozonoprothym (die Ozonbildung anstrebendes) oder antiozonoprothym ist, ergiebt sich stets aus der Controlprobe, der mit Terpentinöl versetzten Parallelprobe. Letztere ergiebt also stets die Anweisung, wie und in welcher Weise die Reaction auszuführen ist.

Da das französische Terpentinöl als das hauptsächlichste Material zur Verfälschung der ätherischen Oele dient und es zugleich das kräftigste Ozonoprothymöl repräsentirt, also die grösste Energie zur Ozonbildung zeigt, so ist auch sein Nachweis und seine Erkennung mittelst der Guajakreaction gesichert, selbst in den Pinienölen anderer Abstammung. Treten bei Anwendung der benzoligen Guajakharztinctur während der Reaction Zweifel ein, nun so wiederhole man die Reaction unter Anwendung der das Ozon langsamer aufnehmenden benzoligen Nativguajakharztinctur und man gelangt dann sicher zum richtigen Urtheil. Wie ich aus der Praxis erkannt habe, der ich über 2000 Reactionen mit ätherischen Oelen ausführte, so empfiehlt es sich, zuerst die Prüfung mit benzoliger Guajakharztinctur auszuführen und nur dann zur Prüfung mit Nativguajakharztinctur vorzugehen, wenn bei ersterer Prüfung in der Hauptprobe sich allmählich ein Blau einfindet, welches dem Blau in der Controlprobe an Intensität gleichkommt. Ob dieser Vorgang von einer minimalen Menge Terpentinölgehalt abhängt oder der Natur des ätherischen Oeles anzurechnen ist, muss die Reaction mit Nativguajakharztinctur entscheiden. Es giebt nämlich einige wenige ätherische Oele, welche ein ozonoprothymes Verhalten zeigen und ätherischen Oelen gleichen, welche Spuren Terpentinöl enthalten. Kommt es ja doch vor, dass der Drogist mit einer Sendung reinen Oeles die Standflaschen füllt, welche einen kleinen Rest desselben, aber mit Terpentinöl gefälschten Oeles enthält. Hierzu im Gegensatze kommen auch Superfalsificationen vor, z. B. kam mir ein Citronenöl in die Hand, welches sich in der Guajakprobe und der Tropfprobe wie Terpentinöl verhielt. Der Kaufmann übernimmt ein z. B. mit *Ol. Pini Laricis* versetztes Citronenöl, ohne diese Verfälschung zu kennen, und setzt dem Oele nochmals eine Portion rectificirten Terpentinöls hinzu. [1]

---

1) Ein Apotheker in Nordamerika schrieb mir, dass er von der Firma X., einer Commandite einer äusserst gewissenhaften deutschen Firma, Citronellöl

Ausführung der verbesserten Guajakreaction. Diese Reaction erfordert, da die ätherischen Oele in derselben ein verschiedenes Verhalten zeigen, insofern sich einige in Bezug zur Ozonbildung adiaphorisch (gleichgültig), andere dagegen ozonoprothym (die Ozonbildung anregend), andere wiederum antiozonoprothym erweisen, stets eine Controlprobe, Controlreaction. Aus diesem Grunde sind zwei Reagirgläser von gleichem Umfange zur Hand zu nehmen; das eine Glas ist mit *A*, das andere für die Controlprobe mit *B* zu bezeichnen. Passend sind kleine, etwa 10 cm lange und 1,2 cm weite Reagircylinder. Man giebt

in *A* 10 Tropfen des zu prüfenden ätherischen Oeles, dann
etwa 2 ccm benzolige Guajakharztinctur und
10 Tropfen Amylalkohol;

in *B* 10 Tropfen des zu prüfenden Oels,
etwa 2 ccm benzolige Guajakharztinctur, alsdann
2 Tropfen rectificirtes Terpentinöl und
10 Tropfen Amylalkohol.

Nach erfolgter Mischung unter kreisender Bewegung der Cylindergläser verschliesst man diese nur locker mit einem Korke und stellt sie an einem tiefschattigen Orte bei Seite, sie in Zeiträumen von 5 zu 5 oder 10 zu 10 Minuten betrachtend, ob blaue Färbung in *B* oder *A* sich anmeldet oder eingetreten ist.

Die meisten von Terpentinöl freien Oele bewahren in *A* die ursprüngliche Farbe der Mischung. Diese bleibt entweder fast farblos oder gelblich oder gelb, während in *B*, in der Controlprobe, in Zeit von 5 — 10 — 20 Minuten blaue Färbung eintritt. Bewahrt bei Prüfung ozonoprothymer Oele die Mischung in *A* ihre ursprüngliche Farbe 20 — 30 Minuten länger, als die Mischung in *B*, so ist das Oel auch als frei von Terpentinöl zu erkennen. In den meisten Fällen bewahren die Oelmischungen der Hauptprobe *A* ihre anfäng-

für die Guajakprobe entnommen habe, aber alle Reactionen damit ergäben Blaufärbung der Reactionsmischungen, es färbe sich sofort blau, wenn es mit nativen Guajakharz und Steinkohlenbenzin gemischt und erwärmt werde. Somit war dieses Citronelöl mit Terpentinöl verfälscht. Dieser Umstand nöthigte mich, eine andere stimulatorische Flüssigkeit aufzusuchen und erkannte ich, dass Amylalkohol (reines Fuselöl) kräftig die Ozonbildung des Terpentinöls, überhaupt der Pinienöle unterstützt oder anregt, Amylalkohol also das Citronellöl ersetzen könne, und dem Amylalkohol der Aethylalkohol in dieser Wirkung folge, aber andere Alkohole, z. B. Methylalkohol, sich indifferent verhalten.

lich gelbliche oder gelbe Farbe mehrere Stunden, selbst 1—1½ Tage hindurch, wenn die Oele eben frei von Terpentinöl sind, während die Controlprobe *B* dunkelblaue Farbe zeigt. Einige Oele zeigen in der Hauptprobe *A* nach mehreren Minuten bis Stunden einen bläulichen Schimmer, andere wiederum ein Hellblau, während die Controlprobe *B* ein dunkles oder kräftiges Blau zeigt. Ist das Hellblau 2—3 Stunden andauernd, so dass es mit dem Blau in *B* nicht übereinstimmt, so ist das Oel auch als frei von Terpentinöl zu erkennen.

Enthält ein ätherisches Oel viel Terpentinöl (über 8 Procent), so erfolgt ziemlich bald nach der Blaufärbung in der Controlprobe *B* dieselbe kräftige blaue Farbe in *A*, sind dagegen nur minimale Mengen Terpentinöl (etwa ½—1 Proc.) vertreten, so tritt anfangs in *A* blasses Blau ein, welches aber nach 15—30 Minuten mit dem Blau in *B* völlig übereinstimmt. Die terpentinölfreien, aber in der Guajakprobe bläulichen Farbenton annehmenden Oele werden auch nach 2 Stunden stets ein blasseres Blau als wie die Probe *B* zeigen.

Durch Herrn Edwin Johanson (Red. der pharm. Zeitschrift für Russland) mir übermitteltes Bergamottöl bewahrte drei Stunden hindurch in der Hauptprobe *A* die gelbliche Farbe und diese wandelte sich alsdann in sehr schwaches oder blasses Blau um, während in der Controlprobe *B* schon nach den ersten 5 Minuten kräftiges Blau eingetreten war. Ein aus derselben Hand erlangtes Citronenöl blieb einen Tag (24 Stunden) hindurch in *A* gelblich, blieb es sogar beim Erwärmen, während in *B* im Verlaufe von 3 Minuten kräftige Blaufärbung eingetreten war und diese sich circa 28 Stunden erhielt, wo es alsdann bleicher wurde, beim Erwärmen aber wieder kräftig hervortrat. Diese beiden Oele, *Ol. Bergamottae* und *Ol. Citri*, waren unter der Aufsicht eines russischen Apothekers in Italien hergestellt, also sicher völlig reine. Das Verhalten dieser Oele in der Guajakprobe kann somit als Muster angenommen werden.

Ferner sind mir in Summa 8 verschiedene Sorten Citronenöl in die Hand gekommen, welche bei der Reaction in *A* über 36 Stunden die gelbe Farbe conservirten, während von anderen 15 Sorten 10 als stark terpentinölhaltig erkannt wurden, denn die Mischungen in *A* nahmen im Verlaufe von 5—20 Minuten blaue Farbe an, und zwei Sorten wurden sofort blau, wenn man sie nur mit benzoliger Guajakharztinctur vermischte (10 Tropfen Oel mit 2 ccm der Tinctur). Der Grund dieses Reactionsverlaufs war eine gleichzeitige Verfälschung

dieser Oele mit Terpentinöl und Weingeist. Obgleich Citronenöl zu den Terpenen gehört, so ist es dennoch nicht in Bezug zur Guajakprobe und zur Ozonbildung den Ozonoprothymölen zuzuzählen. Ein 12 — 15 Jahre altes Citronenöl ergab in der Hauptprobe *A* eine gelbe Mischung, welche auch noch nach zwei Tagen dieselbe Farbe zeigte.

In den Fällen, in welchen in *A* sichtlich schneller Blaufärbung eintritt, als in *B*, ergiebt sich ein mit Terpentinöl vor der Rectification versetztes ätherisches Oel. In den meisten Fällen tritt bei Prüfung rectificirter Oele in *A* und *B* ziemlich zu gleicher Zeit Blaufärbung ein, wenn eine Verfälschung mit Terpentinöl vorliegt. Es scheint ein üblich gewordener Modus zu sein, das zu rectificirende Oel vor der Destillation mit dem Terpentinöl zu versetzen, indem man der Ansicht ist, dass dieses Oel dadurch das Naturell des zu rectificirenden Oeles annehme.

Eine sehr häufige Verfälschung mit Terpentinöl erkannte ich beim Lavendelöl. Unter 10 Sorten waren 3 Sorten total frei von dieser Verfälschung, denn das Gemisch in der Hauptprobe *A* blieb mehrere Stunden hindurch ohne Blaufärbung, eine Sorte zeigte erst nach Verlauf von 50 Minuten einen schwachen bläulichen, aber über 60 Minuten andauernden Schimmer, die übrigen Sorten gingen in 5 — 10 Minuten in kräftiges Blau über. In den Controlproben trat die Blaufärbung stets in 5 Minuten ein. Das Gemisch *A* bestand in allen Fällen aus 10 Tropfen Lavendelöl, 2 ccm benzoliger Guajakharztinctur und 10 Tropfen Amylalkohol. Bei einer mehrere Jahre alten Sorte trat der Fall ein, dass das Gemisch aus Lavendelöl und Guajakharztinctur sofort blau wurde, obgleich keine gleichzeitige Verfälschung mit Aethylalkohol vorlag. Wahrscheinlich hatte auf dieses terpentinölhaltige Lavendelöl directes Sonnenlicht eingewirkt.

Jene Sorte, welche über 60 Minuten dauernden schwach bläulichen Schimmer in der Probe *A* zeigte, war jedenfalls ein reines Oel, welches man in ein Glasgefäss gegossen hatte, das vordem ein terpentinölhaltiges Oel enthielt. Wäre nur eine sehr geringe Menge Terpentinöl in dem Oele als Verfälschung vertreten gewesen, so würde nach und nach der bläuliche Schimmer in kräftiges Blau übergegangen sein. Noch nach Verlauf von 3 Stunden war die Mischung immer noch eine schwach bläuliche, nach 20 Stunden zeigte sie aber eine gelbliche Farbe, der bläuliche Farbenton war nach dieser Zeit total geschwunden, während die Controlprobe noch kräftiges Blau zeigte. Dieses Lavendelöl musste auch deshalb als rein erkannt wer-

den, insofern es in der Probe mit Nativguajakharztinctur normales Verhalten zeigte, d. h. die Mischung *A* fast farblos blieb, die Mischung *B* aber kräftig blau wurde.

Will man prüfen, ob der Terpentinölgehalt in einem ätherischen Oele über 10 Procent hinausgeht, so mische man 20 Tropfen des Oels mit 2 ccm der Guajakharztinctur und lasse dann etwa 20 Tropfen Amylalkohol in dem schräg gehaltenen Cylinder sanft niedergleiten, so dass sie sich am Niveau der Oelmischung ansammeln. Bildet sich sofort blaue Schicht, so ist das Terpentinöl über 9—10 Proc. vertreten.

Viele Aurantiaceenöle zeigen in der Hauptprobe *A* blaue Farbe, obgleich reines Citronenöl über 24 Stunden, reines Bergamottöl während 3 Stunden in der Hauptprobe *A* gelbe Färbung wahren. Ob jene Oele mit *Ol. Pini Laricis* versetzt in den Handel kommen oder ob dieses ozonoprothyme Verhalten eine Eigenthümlichkeit dieser Oele ist, wird sich hoffentlich später constatiren lassen. Uebrigens ist es immer zweckmässig, die Proben *A* und *B* dieser Oele über 24 Stunden am dunklen Orte bei Seite zu stellen, um aus dem dann erkennbaren Verhalten dieser Proben auf die Reinheit dieser Oele einen Schluss zu ziehen.

Grüne, blaue und ähnlich farbige ätherische Oele sind für die Guajakprobe mit Benzol zu verdünnen. Auf 10 Tropfen z. B. *Ol. Absinthii* sind 1—1,5 ccm Benzol, 2 ccm benzolige Guajakharztinctur, 10 Tropfen Amylalkohol etc. anzuwenden. Da die benzolige Nativguajakharztinctur fast farblos ist, so dürfte im vorliegenden Falle dieser der Vorzug zu geben sein.

In den Fällen, in welchen bei Anwendung der benzoligen Guajakharztinctur bei den Oelen, welche in der Hauptprobe *A* gelblichen Farbenton bewahren, in *A* und *B* fast gleiche blaue Farbe im Verlaufe einer Stunde eintritt, liegt sicher eine Verfälschung mit Terpentinöl vor. Um dieses Urtheil zu bestätigen, schreite man auch zur Prüfung mit der Nativguajakharztinctur, wie weiter unten angegeben ist, reservire aber die ersteren Proben *A* und *B* mit benzoliger Guajakharztinctur, locker verkorkt, am schattigen Orte bis über 24—36 Stunden hindurch, um zu beobachten, ob auch nach dieser Zeit *A* und *B* gleiche Farbe zeigen, und nach dem Erwärmen auf etwa 50° C. einen gleichen oder verschiedenen Farbenton annehmen. Bei den Oelen, welche terpentinölfrei in *A* schwach bläulichen Farbenton zu zeigen pflegen, ist ein Beiseitestellen der Proben *A*

und *B*, besonders wenn dieselben anfangs einen ziemlich gleichen blauen oder violetten Farbenton zeigen, nothwendig. Würden sie nach 24 oder 36 Stunden verschiedene Färbung, auch nach dem Erhitzen zeigen, und wäre der Farbenton in *B* intensiver, in *A* ein sehr blasser oder ein gelblicher, so wäre auch auf Abwesenheit des Terpentinöls zu erkennen. Diese Fälle treten mitunter bei *Ol. Cajaputi*, *Ol. Anisi* und den *Juniperus*-Oelen ein. Ein Cajaputöl ergab in der Probe in den ersten Stunden ein fast gleiches Blau, das Blau in *A* war nur um ein Geringes blasser als in *B*. Nach 36stündigem Beiseitestehen am dunklen Orte zeigte *A* Farblosigkeit, *B* gelbe Farbe. Beim Erwärmen auf etwa 50° C. trat in *A* blasse bläuliche Lilafarbe, in *B* eine dunklere Farbe ein, wie sie durch Mischung von Braun mit Violett entsteht. Diese Farbendifferenz liess erkennen, dass das Cajaputöl kein Terpentinöl einschloss.

Zur Prüfung der ozonoprothymen Oele auf Terpentinölgehalt, besonders der Pinienöle und der Oele, welche von den Coniferen verwandten Pflanzen entstammen, lässt sich die Reaction ebenfalls mit benzoliger Guajakharztinctur ausführen, doch ist es zweckmässig, bei den Pinienölen den Amylalkoholzusatz z. B. von 10 Tropfen auf 6 Tropfen zu vermindern und von 5 zu 5 Minuten die Mischungen in *A* und *B* zu betrachten. In *A* tritt bei *Ol. Pini pumilionis*, *Ol. Pini silvestris*, *Ol. Laricis*, *Ol. Abietis* stets später Blaufärbung ein als in *B*, wenn eine Verfälschung mit französischem Terpentinöl nicht vorliegt. Sollte kein genügendes Resultat erreicht werden, so schreitet man zur Probe mit der Nativguajakharztinctur und man giebt

in *A* 10 Tropfen des zu prüfenden ätherischen Oels und
etwa 2 ccm Nativguajakharztinctur, dann
10 Tropfen Amylalkohol,

in *B* 10 Tropfen des zu prüfenden ätherischen Oels und
etwa 2 ccm Nativguajakharztinctur, dann
2—3 Tropfen Terpentinöl und schliesslich
10 Tropfen Amylalkohol.

Nach Mischung durch Agitation und nach lockerer Verkorkung stellt man beide Cylindergläser an einem tiefschattigen Orte bei Seite. Wäre im Verlaufe einer Stunde in *B* noch keine blaue Farbe eingetreten, so gebe man in *A* und *B* noch je 10 Tropfen Aethylalkohol (absoluten Weingeist). Sollte im Verlaufe einer halben

Stunde in *B* die blaue Farbe noch ausbleiben, so muss zu gelinder Erwärmung von *A* und *B* geschritten werden.

Zeigt sich das Blau in *B* dunkler oder intensiver als in *A* im Verlaufe der ersten zwei Stunden, so muss das ätherische Oel als terpentinölfrei erkannt werden. Das Oel ist um so sicherer frei von Terpentinöl, wenn *A* nur bläulichen Schimmer, *B* aber kräftiges Blau zeigt. Auch diese Proben lässt man 24—36 Stunden am schattigen Orte und locker verkorkt bei Seite stehen, um dann ihre Farbe oder ihr Verhalten beim Erwärmen zu prüfen. Waltet dann Verschiedenheit zwischen *A* und *B*, so ist auch das Oel frei von Terpentinöl.

Es giebt auch ätherische Oele, welche ein antiozonoprothymes, die Ozonbildung hinderndes Verhalten zeigen und die stimulatorische Wirkung des Amylalkohols aufheben oder vielmehr abschwächen. Diese Oele erkennt man in der Guajakprobe dadurch, dass das Gemisch in der Controlprobe *B* im Verlaufe einer Stunde keine blaue Farbe oder keine dunklere, dem Blau sich nähernde Farbe annimmt, das Gemisch vielmehr die gelbliche oder gelbe Farbe wahrt, Ozonbildung also nicht stattfindet. In diesem Falle versetzt man die Mischungen in *A* und *B* mit weiteren 10 Tropfen Amylalkohol. Erfolgt dann in einer halben Stunde in *B* noch nicht Blaufärbung, so versetzt man die Mischungen in *A* und *B* mit 10 oder 20 Tropfen absolutem Aethylalkohol. Damit wird der Ozonisirungsact gewöhnlich erreicht, so dass die Anwendung der Wärme selten nöthig wird. Bei Prüfung des *Ol. Cassiae cinn.* ist alsbald ein Zusatz von 20 Tropfen Amylalkohol und 20 Tropfen Aethylalkohol zu machen. Bei *Ol. Caryophyllorum* können die stimulatorischen Zusätze selbst verdreifacht werden, ohne dass in *B* eine bläuliche Farbe zu erreichen ist. Sind die Mischungen dieses Oeles in *A* und *B* mit 20 Tropfen Amylalkohol und 20—25 Tropfen Aethylalkohol versetzt, so erhitze man über dem Zuge eine schwachflammig brennenden Petrollampe bis zum Aufsteigen einiger Bläschen. Dann tritt in *B* oft eine hellblaue Farbe ein, während bei reinem Oele in *A* die Farbe eine gelbe bleibt. Wenn also eine doppelte bis dreifache Menge jener Alkohole die Blaufärbung in *B* nicht erreichen lässt, so schreite man zum Erwärmen, aber stets nur über dem Zuge einer schwach brennenden Petrollampe.

Als antiozonoprothyme Oele erweisen sich zuweilen oder auch nur in einigen wenigen Sorten:

Oleum Anethi (in der Probe mit Nativguajakharztinctur),
- *Bucco* s. *Barosmae*,
- *Burserae*,
- *Calami* (nur einzelne Sorten),
- *Caryophyllorum*,
- *Cass. cinn.*,
- *Culilabani*,
- *Cumini*,
- *Fagi aeth.*,
- *Foeniculi* (in der Probe mit Nativguajakharztinctur),
- *Gaultheriae* (Wintergrünöl),
- *Kikekunemalo* (s. Burserae),

Oleum Ligni Cedri,
- *Macidis*,
- *Majoranae*,
- *Millefolii*,
- *Myrrhae*,
- *Nigellae*,
- *Petroselini* (nur manche Sorte),
- *Sassafras*,
- *Saturejae*,
- *Tanaceti*,
- *Verbenae* (nur manche Sorte),
- *Unonae*.

Manche Sorten Kalmusöl und Cedernholzöl erwiesen sich sogar als stimulatorische Oele, ähnlich dem Citronellöle. Die Ursachen dieses auffallenden Gegensatzes konnte ich bisher nicht auffinden. Nach meinen Beobachtungen scheint eine Jahre lange Lagerung des Kalmusöls den stimulatorischen Charakter anzubahnen.

Das Gewürznelkenöl, *Oleum Caryophyllorum*, zeigt, wie schon erwähnt ist, eine eminente antiozonoprothyme Energie. Die in diesem Oele vertretene Nelkensäure ist die Ursache dieses Verhaltens. Viele der organischen Säuren zeigen eine die Ozonbildung verhindernde Eigenschaft, sie erweisen sich also antiozonoprothym. In dem Nelkenöle lässt sich übrigens eine Fälschung mit Terpentinöl leicht durch die Tropfprobe nachweisen.

Dem *Ol. Caryophyllorum* ähnlich verhalten sich *Ol. Fagi aeth.*, *Ol. Rusci aeth.*, oft auch *Ol. Succini*. Wenn man auch bei Prüfung dieser Oele die stimulatorischen Zusätze vermehrt, selbst Wärme anwendet, so bleibt meist in *B* blaue Färbung aus. Diese Oele sind mittelst der Tropfprobe zu prüfen, insofern sie mit der Guajakreaction kein Resultat ergeben.

Will man sehr theure ätherische Oele der Guajakreaction unterziehen, so nehme man kleinere Reagircylinder und stelle die Reactionsmischungen circa zu $^1/_3$ des angegebenen Umfanges her, z. B. für die Hauptprobe *A* 3 Tropfen des Oels, 30—40 Tropfen Guajakharztinctur, 4 Tropfen Amylalkohol, für die Controlprobe dieselbe Mischung mit einem Tropfen Terpentinöl. Ist das Oel ein

dunkelfarbiges so genügen für *A* und *B* je 20—25 Tropfen Benzol, um die Farbe blass zu machen.

Prüfung auf Weingeistgehalt. Diese Guajakprobe auf Terpentinöl kann auch zur Erkennung des Weingeistes in denjenigen ätherischen Oelen, welche nicht der Reihe der Stimulatoren angehören, verwendet werden, ist jedoch immer nur als eine Adjumentivprobe aufzufassen und muss die Gegenwart des Weingeists stets noch durch eine andere Probe, z. B. durch die Tropfprobe oder Tanninprobe, constatirt werden.

Enthält ein ätherisches Oel, welches keine stimulatorische Eigenschaft zeigt, Weingeist, so enthält es damit einen stimulatorischen, also die Ozonbildung fördernden Körper. Versetzt man 15 Tropfen dieses Oels mit 3 Tropfen Terpentinöl und 1,5 —2 ccm benzoliger Guajakharztinctur und lässt auf dieses Gemisch die Handwärme einwirken, so wird es auch in wenigen Minuten blaue Färbung annehmen. Dies würde nicht geschehen, wenn Aethylalkohol nicht gegenwärtig wäre.

Nun kommen auch ätherische Oele vor, welche mit Weingeist und Terpentinöl zugleich gefälscht sind. In diesen Fällen genügt es, 10—15 Tropfen des Oels nur mit 1,5—2,0 ccm der benzoligen Guajakharztinctur zu mischen und die Handwärme darauf einwirken zu lassen. Erfolgt Blaufärbung, so liegt auch ein mit Terpentinöl und Weingeist verfälschtes Oel vor.

Den Copaivabalsam und andere Balsame kann man in gleicher Weise, wie die ätherischen Oele auf Terpentinölgehalt prüfen, nur wende man statt 10 Tropfen 20 Tropfen Balsam, 3 ccm Guajakharztinctur und 15 — 20 Tropfen Amyl- oder Aethylalkohol an.

Die ätherischen Oele, welche die Guajakreaction zulassen, sind die folgenden. Die mit * versehenen bewahren in der Hauptprobe *A* gelbliche oder gelbe oder grüngelbliche Farbe oder auch Farblosigkeit. Die mit † bezeichneten nehmen meist in dieser Probe bläulichen Schimmer an oder werden blassblau. Die zugleich mit * und † bezeichneten können nach den bisherigen Ergebnissen in der Hauptprobe die eine oder die andere Farbe annehmen. Die eingeklammerten Oele erweisen sich häufig antiozonoprothym oder antistimulatorisch.

* Ol. Absinthii,	* Ol. Anethi,
* - Amomi,	* - Angelicae,
† * - Amygdalar. amar.,	* - animale aeth.,

†	*	Ol.	Anisi stellati,
†	*	-	Anisi vulgaris,
	*	-	Apii,
	*	-	Asae foetidae,
†	*	-	Aurantior. amar.,
†	*	-	Aurantior. dulcium,
†	*	-	Aurantii florum,
	*	-	Balsami Copaivae,
	*	-	Basilici,
†	*	-	Bergamottae,
	*	(-	Bucco),
†		-	Cajeputi rectif.,
†		-	Cajeputi viride,
	*	-	Calami,
	*	-	Camphorae,
	*	-	Cardamom. Ceyl.,
	*	-	Carvi,
	*	-	Cascarillae,
	*	(-	Cassiae cinn.),
	*	-	Cedri ligni,
	*	-	Cerae,
†		-	Chamomillae,
†		-	Chamomill. citrat.,
†		-	Chamomill. Roman.,
†		-	Chrysanth. flor.,
†		-	Cinae,
†	*	-	Cinnamom. Ceyl.,
	*	-	Citri,
	*	-	Citronellae,
†		-	Cochleariae,
	*	-	Coriandri,
†	*	-	Cubebarum,
	*	(-	Culilabani),
	*	(-	Cumini),
	*	-	Dracunculi,
†	*	-	Eucalypti,
	*	(-	Fagi aeth.),
†		-	Foeniculi,
	*	-	Galangae,
	*	Ol.	Galbani aeth.,
	*	(-	Gaultheriae),
	*	-	Geranii Gallic.,
	*	-	Geranii Ostind.,
	*	-	Geranii Turtic.,
	*	-	Humuli Lupuli,
†	*	-	Hyssopi,
†	*	-	Juniperi bacc.,
†	*	-	Juniperi ligni,
	*	-	Lauri bacc. aeth.,
	*	-	Lauro-Cerasi,
	*	-	Lavandulae,
	*	-	Lemongras,
†		-	Levistici,
†		-	Linaloës,
	*	(-	Macidis),
	*	(-	Majoranae),
	*	-	Meliss. Ostind.,
†	*	-	Meliss. Germ.,
	*	-	Menth. crisp.,
	*	-	Menth. pip.,
†		(-	Millefolii),
	*	(-	Myrrhae),
†	*	(-	Nigellae),
	*	(-	Origani Cret.),
†		-	Origani Gall.,
	*	-	Patchuli,
†	*	-	Pelargonii rosei,
†	*	-	Petitgrains,
†	*	-	Petrae Italic.,
	*	-	Petrae citrin.,
	*	(-	Petroselini),
†	*	-	Piperis nigri,
†		-	Pulegii,
†		-	Pyrethri flor.,
†	*	-	Rorismarini,
	*	(-	Rusci aeth.),
	*	(-	Rutae),
†	*	-	Sabinae,

* Ol. Salviae,	* (Ol. Tanaceti),
* - Santali Japon.,	* - Thymi,
* - Santali Ostind.,	* - Trachypogonis,
* - Santali Americ.,	* (- Unonae),
* (- Sassafras),	* - Valerianae,
* (- Saturejae),	* (- Verbenae),
* - Serpylli,	* - Vetiveriae,
* - Spicae,	* - Vitis vinif.,
* (- Succini),	* - Zingiberis.

Die Tropfprobe zur Erkennung einer Verfälschung der ätherischen Oele mit Terpentinöl und Weingeist werde ich später mittheilen.

Die Guajakprobe, mit einigen ätherischen Oelen durchgeführt, gewährt schnell eine Uebersicht und Beurtheilung. Hier erlaube ich mir, noch darauf aufmerksam zu machen, das native Guajakharz nicht mit depurirtem zu verwechseln. Von einer Drogerie erhielt ich z. B. statt des nativen Harzes depurirtes. Das native Harz giebt beim Zerreiben im porzellanenen Mörser ein hellgraues Pulver, das depurirte ein graubraunes Pulver. Ein erbsengrosses Stück nativen Harzes in einem porzellanenen Schälchen zu Pulver zerrieben und dann mit 10 Tropfen Terpentinöl, hierauf mit 10—15 Tropfen absolutem Weingeist übertropft, lässt die Flüssigkeit durch 30 Minuten und auch länger gelb, tritt aber schon nach 1—3 Minuten blaue oder dunkel violette Farbe ein, so liegt ein depurirtes Guajakharz vor. Diese Operation ist am schattigen Orte auszuführen, damit Tageslicht nicht einwirkt.

Zur Darstellung der Salole.

Von Dr. Hugo Eckenroth in Ludwigshafen a/Rh.

In Nr. 72 der Pharm. Zeitung beschreibt Herr B. Fischer die Darstellung des Salols, wie dieselbe in der Salicylsäurefabrik von Dr. F. von Heyden Nachf. in Dresden ausgeführt wird.

Aufmerksam gemacht durch die Verwendung des Phosphorpentachlorids, erinnerte ich mich sofort an einen Körper, welcher ganz ähnliche Reactionen bewirkt, dabei aber um die Hälfte billiger und leichter darzustellen ist.

Es ist dies nämlich das Chlorkohlenoxyd oder Phosgengas. Dieses Phosgengas hat die merkwürdige Eigenschaft, Chlor abzugeben, zu condensiren, Harnstoffe zu bilden und zu ätherificiren.

Bei der Darstellung des Aethylidenchlorids[1] aus Aldehyd giebt das Phosgen seine beiden Chloratome ab, entzieht dem Aldehyd den Sauerstoff, welcher sich mit dem Rest CO zu CO^2 vereinigt. Condensirend wirkt das Phosgen bei der Darstellung der Säureanhydride[2] durch Ueberleiten von Chlorkohlenoxyd über die erhitzten Natronsalze der Säuren, z. B.

$$2\,C^2H^3O^2Na + COCl^2 = 2\,NaCl + (C^2H^3O^2)^2O + CO^2,$$

Harnstoffe werden durch Einwirken von Phosgen auf Aminbasen dargestellt, und Aether entstehen beim Einleiten von Phosgen in Alkohole,

$$\text{z. B.}\quad COCl^2 + C^2H^5OH = CO\begin{cases}Cl\\OC^2H^5\end{cases} + HCl,$$

$$\text{oder}\quad COCl^2 + 2\,C^6H^5OH = CO\begin{cases}OC^6H^5\\OC^6H^5\end{cases} + 2\,HCl.$$

Nach diesen Reactionen ist es nicht schwer, das Chlorkohlenoxyd auch zur Darstellung der Salole zu verwenden.

Nach der Gleichung

$$C^6H^4 < \begin{matrix}OH\\COONa\end{matrix} + C^6H^5ONa + COCl^2 =$$

$$C^6H^4 < \begin{matrix}OH\\COOC^6H^5\end{matrix} + 2\,NaCl + CO^2$$

musste demnach durch Einwirken von Phosgen auf salicylsaures Natron und Phenolnatrium der Phenoläther der Salicylsäure entstehen, was in der That durch meine Versuche bestätigt wurde.

Wie voraus zu sehen, lässt sich diese Reaction auf sämmtliche vom Phenol derivirende Salole anwenden und bin ich zur Zeit mit deren Anfertigung noch beschäftigt.

Zur Darstellung des Salols werden salicylsaures Natron und Phenolnatrium in molecularen Verhältnissen innig vermengt in ein Glaskölbchen gebracht, welches mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen ist. Durch die eine Oeffnung geht eine fast

---

1) Eckenroth, Berl. Bericht. XIII. pag. 518.
2) Hentschel, Berl. Bericht. XII. pag. 1285.

bis auf den Boden des Kölbchens reichende Glasröhre, welche über dem Stopfen im rechten Winkel gebogen und mit der Phosgenleitung in Verbindung steht; durch die andere Oeffnung bringt man eine ca. 2 Meter lange Glasröhre an, welche als Abzugsröhre benutzt wird.

Darauf lässt man einen langsamen Strom Phosgengas einwirken; anfangs tritt Erwärmung ein, welche jedoch bald nachlässt und muss man nun das Kölbchen anf dem Wasserbade erwärmen und so die Reaction unterstützen. Dieselbe ist beendigt, wenn eine kleine Probe herausgenommen, an Wasser kein Phenol mehr abgiebt.

Hierauf wird die Phosgenleitung abgeklemmt, das Kölbchen noch etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, um den Ueberschuss von Phosgen zu verjagen, und dann die Reactionsmasse mit Wasser behandelt, wodurch das sich bildende Chlornatrium entfernt wird. Das restirende Salol wird durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen gereinigt.

Wie bekannt, krystallisirt das Salol aus Alkohol in tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 43° C.

Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid die charakteristische violette Färbung.

Bromwasser fällt aus der alkoholischen Lösung ein weisses Pulver, welches aus Alkohol auskrystallisirt, lange Nadeln bildet.

Mit Kalilauge erwärmt, löst sich das Salol auf; nach Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaction fällt Salicylsäure aus, da durch das Kochen mit Kali der Aether zerstört wird, indem sich salicylsaures Kali und Phenolkalium bildet.

Monobromsalol.

Wie schon oben bemerkt, giebt Salol in alkoholischer Lösung mit Bromwasser einen weissen Niederschlag von Bromsalol. Da aber die wässerige Lösung des Broms auch leicht unzersetztes Salol ausscheiden kann, so wurde ein anderes Verfahren eingeschlagen.

Ca. 10 g Salol wurden in 50 bis 60 ccm absoluten Alkohols gelöst, der Lösung nach und nach und in ganz kleinen Mengen flüssiges Brom zugefügt. Man setzt erst dann wieder Brom zu, bis die anfangs gelbe Lösung farblos geworden, und wiederholt dieses so lange, bis schliesslich eine ganz schwach gelb gefärbte Lösung resultirt.

Nach etwa 10stündiger Ruhe hat sich die Lösung entfärbt und ist eine ziemliche Menge der neuen Verbindung auskrystallisirt.

Die Krystalle werden auf einem Trichterchen gesammelt, scharf abgesaugt, mit etwas Alkohol ausgewaschen und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

So dargestellt, bilden sie schöne, weisse, seiden-glänzende Nadeln von dem Schmelzpunkt 98,5° C. (unc.) In Wasser sind sie nicht löslich, schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol und Aether.

Durch die Analyse wurde die Verbindung als Monobromsalol charakterisirt:

I. 0,2465 g aus Alkohol krystallisirte, über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurden mit Kalk geglüht und gebrauchen 8,45 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silberl. = 0,0676 g Br = 27,42 Proc.

II. 0,2870 g Substanz gebrauchten 9,85 ccm $^1/_{10}$ N. Aglösung = 0,0788 g Br = 27,45 Proc.

Berechnet für $C^{13}H^9O^3Br$	I.	II.
Br 27,30	27,42	27,45 Proc.

Noch mit der Darstellung einiger anderer Derivate der Salole, besonders der Naphtosalole, beschäftigt, werde ich in nächster Zeit darüber berichten und möchte mir hierfür das Arbeitsfeld vorbehalten.

Ludwigshafen a/R., im October 1886.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Zur Prüfung von Extractum Belladonnae. — a) Nachweis von Verfälschungen. O. Schweissinger hat bei der Fortsetzung seiner Versuche über den Nachweis von Verfälschungen in narcotischen Extracten (vergl. Archiv Seite 259 und 403) gefunden, dass sich eine alkalische Wismutlösung fast noch besser zum Reagens eignet, als die früher vorgeschlagene Fehling-sche Lösung. Die Wismutlösung wird bereitet, indem man 4 Theile Seignettesalz in 100 Theilen officineller Kalilauge bei gelinder Wärme löst, darauf allmählich Wismutsubnitrat (etwa 2 Theile) hinzugiebt und nach dem Erkalten klar abgiesst. Zur Ausführung des Versuchs verfährt man in folgender Weise:

2 ccm des erwähnten Reagens werden mit 3 ccm Wasser verdünnt, darauf 5 Tropfen einer Extratlösung von 1 Theil Extract in 4 Theilen Wasser hinzugefügt und einmal stark znm Kochen erhitzt. Belladonnaextract (ebenso auch Hyoscyamusextract) bleibt entweder vollkommen unverändert oder färbt sich nur wenig dunkler, scheidet jedoch weder einen schwarzen noch einen braunen oder weisslichen Niederschlag ab. Enthält das Extract fremde Beimischungen, so bildet sich je nach der Art derselben ein die ganze Flüssigkeit erfüllender dichter schwarzer Niederschlag, der sich allmählich zu Boden setzt, oder ein voluminöser weisslicher oder bräunlicher, schneller absetzender Niederschlag.

Zu dem hier folgenden Verzeichniss der nach dieser Methode untersuchten Extracte ist zu bemerken, dass alle die angegebenen Reactionen schon in einer Menge von einem, höchstens zwei Centigrammen gehen, und dass bei grösseren Mengen als 5 Centigramm die Reaction durch zu dunkle Färbung undeutlich wird.

Belladonna: klar, hell;
Hyoscyamus: klar, hell;
Taraxacum: schwarzer Niederschlag;
Gentiana: schwarzer Niederschlag;
Millefolium: klar, hell;
Dulcamara: grauweisser Niederschlag, schwarz werdend;
Dulcamara (invertirt): schwarzbrauner Niederschlag;
Centaurium: in der Kälte grauweisser, beim Kochen schwarz werdender Niederschlag;
Dextrin: weisser oder grauweisser Niederschlag.

Ein Extract, das nach dieser Methode nicht erkannt werden könnte, wäre demnach Extractum Millefolii. Obgleich mit diesem Extracte wegen seines intensiv bitteren Geschmackes wohl kaum weder eine Verwechselung noch eine Verfälschung vorkommen dürfte, giebt Verf. einige Unterschiede an, welche nöthigenfalls herangezogen werden könnten. In 10 ccm einer neutralen Lösung von Kupfervitriol (1 in 10) erzeugen 5 cg Extr. Millefolii (5 Tropfen einer 20proc. Lösung) einen dicken, grünen Niederschlag, während bei Extr. Belladonnae die Flüssigkeit klar bleibt.

Obgleich also die Reduction von Kupfer- oder Wismutlösung im Allgemeinen als ein Erkennungsmittel für zuckerhaltige Extracte nicht zu verwerfen ist, so muss doch erwähnt werden, dass aus dem Eintreten derselben nicht direkt eine Verfälschung von Belladonnaextract gefolgert werden kann, dass vielmehr das Nichteintreten nur die Abwesenheit der oben erwähnten Extracte beweist. Nach den bisherigen Erfahrungen dürfte sich der Werth der hier als Reagens vorgeschlagenen Wismutlösung etwa wie folgt präcisiren lassen.

1. Im Vacuum bereitete und auch mit Sorgfalt im Wasserbade bereitete Extracte reduciren in der Regel Wismutlösung nicht.
2. Ueberhitzte Extracte reduciren die Wismutlösung.
3. Mit zuckerhaltigen Extracten verfälschtes Extr. Belladonna reducirt sicher.

Einen sicheren Aufschluss über den therapeutischen Werth eines Belladonnaextractes giebt immer erst

b) Die Alkaloïdbestimmung. Hierzu empfiehlt O. Schweissinger folgende leicht ausführbare Methode:

5 g des Extractes werden in sehr wenig Wasser gelöst und mit Alkohol (etwa dem fünffachen Volumen) geschüttelt. Nachdem der Alkohol abgegossen ist, löst man den Rückstand wieder in etwas Wasser, schüttelt nochmals mit Alkohol aus und wiederholt das Verfahren im Ganzen 4 bis 5 Mal. Der anfangs schmierige, zuletzt pulverige Rückstand wird von den letzten Resten Alkohol durch Filtration befreit, und die vereinigten Auszüge bei gelinder Wärme verdunstet (zur Extractdicke). Nun wird mit 50 g verdünnter Schwefelsäure (1 + 20) eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt und nach dem vollständigen Erkalten in einen Scheidetrichter filtrirt, mit wenig saurem Wasser (1 + 100) nachgewaschen, darauf das Filtrat mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit Chloroform unterschichtet. Nachdem dasselbe 6 bis 10 Stunden mit der Flüssigkeit in Berührung war, lässt man es ab und wiederholt noch 2 Mal die Ausschüttelung. Die vereinigten Chloroformauszüge verdunstet man, löst den in der Regel gelblichen, amorphen, zuweilen jedoch mit Krystallen durchsetzten Rückstand in Alkohol auf, fügt 1—2 Tropfen Cochenilletinctur hinzu und titrirt nun mit Hundertstel-Normalsalzsäure; 1 ccm Hundertstel-Normal-HCl (= 0,000365) entspricht 0,00289 Atropin.

Die Vortheile dieser Methode bestehen darin, dass

1. durch die Ausschüttelung mit Alkohol die Abscheidung aller lästigen Schleimkörper und Salze stattfindet, wodurch
   a) die Filtration des schwefelsauren Auszuges sehr erleichtert,
   b) die Emulsionsbildung beim Schütteln mit Chloroform fast verhindert,
   c) (vielleicht) auch bei trockenen Extracten der aus der Liquiritia stammende Fehler verringert wird;

2. dass beim Titriren mit Hundertstel-Normalsalzsäure der Fehler, welcher beim Wägen durch kleine Mengen von anhängendem Harz (bei trocknen mit Rad. Liquir. gemachten Extracten durch kleine Mengen von Glycyrretin und Harz) gemacht wird, vollkommen vermieden wird.

Nach den bisher gemachten Erfahrungen an einer grösseren Anzahl Belladonnaextracte verschiedener Herkunft glaubt Verf., ein Extract, welches weniger als 1,2 Procent Alkaloïd nach der vorher beschriebenen Methode ergiebt, als minderwerthig bezeichnen zu dürfen. (*Pharm. Centralh. und Berichte v. d. Naturf.-Vers. in Berlin.*)

Zur Prüfung von Natrium bicarbonicum. — Seitdem das Leblanc-sche Verfahren der Sodafabrikation mehr und mehr durch das sogenannte Ammoniakverfahren verdrängt wird, kommt auch öfter ein ammoniak-haltiges, d. h. primäres Ammoncarbonat (NH^4HCO^3) enthaltendes, Natriumbicarbonat im Handel vor. Die Pharmakopöe lässt mittelst Natronlauge auf einen Ammoniakgehalt prüfen; K. Thümmel hat gefunden, dass diese Probe bei grossem Ammoniakgehalt genügt, aber undeutlich und zweifelhaft wird, sobald derselbe unter 1 Procent sinkt, und empfiehlt, das bekannte Reagens auf Ammoniak, nämlich Quecksilberchlorid, auch zur Prüfung von Natriumbicarbonat zu verwenden. Quecksilberchlorid giebt in einer Lösung von Natriumbicarbonat, welches auch weniger als 1 Procent NH^4HCO^3 enthält, noch einen deutlichen weissen, flockigen Niederschlag. So lange daher die Pharmakopöe die Biltz'sche Probe auf Na^2CO^3 beibehält, empfiehlt es sich, diese mit der Prüfung auf Ammoniak zusammenfallen zu lassen. Ist das Natriumbicarbonat ammoniakhaltig, so entsteht ein weisser Niederschlag (keine weisse Trübung von $HgO.HgCl^2$), und ferner auch in der Regel keine Abscheidung von Quecksilberoxychloriden, weil das Quecksilber zunächst vom Ammoniak in Anspruch genommen wird. (*Berichte v. d. Naturf.-Vers. in Berlin.*)

Zur Prüfung von Opium. — Wie im Archiv, Seite 503 dies. Jahrg., bereits referirt worden ist, hatte E. Dieterich gefunden, dass die Morphinausbeute bei der Flückiger'schen Opiumprobe eine verschieden grosse sei, je nachdem man die mit Weingeist, Aether und Ammoniak versetzten Opiumauszüge viel oder wenig schüttle oder gar der Ruhe überlasse, und dass diese Differenz bis 3 Procent betragen könne.

D. hat die Einwirkung der Schüttelbewegung bei der erwähnten Opiumprobe noch weiter studirt, zugleich auch die dabei stattfindende Kalkausscheidung mit in den Kreis seiner Beobachtungen gezogen. Er stellte 12 Partien filtrirten Opiumauszuges von je 42,5 Gewicht und 4,0 Opium dar, verwandte je 2 Filtrate zu einem Versuch, so dass eine Reihe von 6 Nummern entstand, und verfuhr mit diesen in der Weise, dass er nach dem Versetzen mit Spiritus. Aether und Ammoniak I ruhig stehen, II vierstündlich, III zweistündlich, IV einstündlich, V halbstündlich und schliesslich VI dauernd schütteln liess. Die Schüttelungen wurden nur in den ersten 12 Stunden, d. h. bei Tage ausgeführt, während in den späteren Perioden sämmtliche Filtrate der Ruhe überlassen blieben. Von 12 zu 12 Stunden liess D. die Niederschläge abfiltriren, nach Gewicht bestimmen und einäschern. Aus dem unverbrennlichen Rückstand, der aus kohlensaurem Kalk bestand, berechnete er Calcium-Bimekonat.

Aus den erhaltenen Werthen (die D. tabellarisch zussammengestellt hat) ergiebt sich zur Evidenz, dass die Ausscheidung des Morphins und des Kalksalzes in geradem Verhältniss steht zur angewandten Schüttelbewegung. Die Gewichtsmengen des in den ersten 12 Stunden ausgeschiedenen Niederschlages, beziehentlich Kalksalzes betragen beispielsweise bei Versuch:

Ia	0,107	Morphin	mit	0,00148	Kalksalz,
IIIa	0,330	-	-	0,00296	-
VIa	0,439	-	-	0,0207	-

woraus ersichtlich ist, dass die der Ruhe überlassene Probe Ia nur den dritten Theil Morphin und die Hälfte Kalksalz der zweistündlich geschüttelten Probe IIIa liefert, der Gegensatz zwischen Ia und VIa aber noch grösser ist. Genau so verhalten sich die übrigen Versuche zu einander, so dass sich folgende These aufstellen lässt:

„Bei ruhigem Stehenlassen scheidet sich der Niederschlag langsam, in geringerer Menge und mit dem niedrigsten Gehalt an Kalksalz ab, während umgekehrt die Ausscheidung desto schneller und reichlicher und mit um so mehr Kalkgehalt vor sich geht, je mehr geschüttelt wird.“

Die Frage, wie die auch von der Pharmakopöe acceptirte Flückiger'sche Methode zur Prüfung des Opiums auf Morphingehalt verbessert werden könnte, bezeichnet Dieterich als eine zur Zeit noch offene, er erinnert aber zugleich daran, dass E. Geissler schon vor einiger Zeit durch Versuche dargethan habe, dass die Flückiger'sche Methode an und für sich eine mangelhafte sei, weil als Fällungsmittel eine Substanz benutzt werde, in welcher Morphin, je nach Umständen, mehr oder minder löslich ist. (*Berichte v. d. Naturf.-Vers. in Berlin.*)

Zur Bestimmung des Quecksilbers in der Sublimatseife und zwar desjenigen, welches in löslichem Zustande, nicht als Carbonat oder reguliniches Quecksilber vorhanden ist, eine Frage, welche um so mehr Interesse besitzt, als sich von der bei den Aerzten mit Recht beliebt gewordenen Sublimatseife (vergl. Archiv; Seite 262 dies. Jahrg.) auch minderwerthige Sorten im Handel befinden, empfiehlt O. Kaspar folgendes Verfahren (welches übrigens schon von E. Geissler angegeben worden ist. D. Ref.):

10,0 der von mehreren Stücken entnommenen und feingeschabten Seife werden mit 10,0 verdünnter Salzsäure und 100,0 Wasser in einem geräumigen Glaskolben zehn Minuten hindurch im Kochen erhalten; man lässt vollständig erkalten, giesst nach dem Erstarren des Fettkuchens die Flüssigkeit ab und behandelt ersteren noch zweimal auf gleiche Weise. Die vereinigten Flüssigkeiten werden nach dem Filtriren auf ungefähr 100,0 eingedampft, mit der nöthigen Menge Schwefelammonium versetzt, das Schwefelquecksilber auf ein vorher gewogenes Filterchen gebracht und bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. 232 Th. HgS entsprechen 271 Th. $HgCl^2$. — Um Irrthümern vorzubeugen, ist es zweckmässig, mit der sauren Lösung die für Quecksilbersalze charakteristischen Reactionen anzustellen und zu untersuchen, ob dieselbe nicht etwa noch andere durch Schwefelammonium fällbare Metalle enthält. (*Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Nr. 35.*)

Ueber Dichlorbrucin und den Nachweis von Strychnin neben Brucin. Brucin löst sich bekanntlich in Chlorwasser mit rother Farbe, ein Ueberschuss von Chlorwasser zerstört die rothe Färbung, dieselbe tritt aber beim Verdunsten desselben wieder hervor. Diese kirschrothe Färbung beruht nach Beckurts auf der Bildung von Dichlorbrucin, welches durch Eindunsten der wässerigen Lösung im Wasserbade, schliesslich über Schwefelsäure als rothbraunes, sehr hygroskopisches Pulver in reinem Zustande erhalten wird. Eine sehr geringe Menge desselben löst sich in Wasser mit kirschrother Farbe.

Auf der Bildung dieses Dichlorbrucins beruht auch die von Flückiger (vergl. Archiv, Seite 130 dies Jahrg.) angegebene Methode zum Nachweise von Strychnin neben Brucin. Die bekannte Strychninreaction — Blaufärbung bei Einwirkung von Schwefelsäure und einem Oxydationsmittel — bleibt aus bei gleichzeitiger Anwesenheit von Brucin, da dieses zunächst oxydirt wird, in Folge dessen die Mischung sich nur roth färbt. Indem man nun das Gemisch von Strychnin und Brucin auf einem kleinen Filter mit Chlorwasser behandelt, bis eben die rothe Färbung verschwindet, gelingt es, sämmtliches Brucin in Form des leicht löslichen Dichlorbrucins vom Strychnin zu trennen und es kann nun mit letzterem die Reaction in der gewöhnlichen Weise angestellt werden. (*Berichte v. d. Naturf.-Vers. in Berlin.*)

Zur Bestimmung von Eisenoxyd neben Thonerde empfehlen E. Donath und R. Jeller eine Methode, welche schneller noch zum Ziele führt, als das gewöhnlich befolgte, von Marguerite angegebene Verfahren. Dieselbe beruht darauf, dass, wenn Eisenoxyd und Thonerde mit Zinkstaub geglüht werden, nur das erstere zu metallischem Eisen reducirt wird und sich dann sehr rasch in verdünnter Schwefelsäure löst.

Der beim Gang der Analyse erhaltene, aus beiden Körpern bestehende, zerriebene Rückstand wird in einem Porzellantiegel mit ungefähr dem gleichen Volumen Zinkstaub oder feinster Zinkfeile gemischt, mit einer kleinen Menge letzterer überschichtet und nach dem Bedecken des Tiegels 5 bis 8 Minuten lang heftig geglüht. Die erkaltete, leicht aus dem Tiegel entfernbare Masse wird nun in einen etwas geräumigeren Kolben gebracht, die am Tiegel und Deckel haftenden Reste werden durch einfaches Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Schwefelsäure auf 2 — 3 Th. Wasser) weggelöst, in den Kolben gespült und der Inhalt des letzteren nach weiterem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zum Kochen gebracht. Es ist hierbei nicht einmal nöthig, den Kolben mit einem mit Krönig'schem Ventil versehenen Pfropfen zu verschliessen, da die Lösung in längstens 10 — 15 Minuten ohne jedwede Oxydation erfolgt, wie die vorgenommenen Prüfungen mit Rhodankalium gezeigt haben.

Zu beachten ist jedoch bei dieser Methode, dass der käufliche Zinkstaub meistens eisenhaltig ist; in diesem Falle muss selbstverständlich eine gewogene Menge Zinkstaub, dessen Gehalt an Eisen vorher bestimmt und vom Resultat in Abzug gebracht wird, verwendet werden. (*Zeit. f. analyt. Ch.* **25**, *361.*)

Ueber den Nachweis von Phosphor nach dem Mitscherlich'schen Verfahren. — Bekanntlich wird bei der Prüfung auf Phosphor nach dem Mitscherlich'schen Verfahren das Leuchten der Phosphordämpfe durch viele flüchtige Substanzen, z. B. Aether, Terpentinöl, Kohlenwasserstoff etc., verhindert.

Polstorff und Mensching haben gefunden, dass auch bei Anwesenheit von Quecksilbersalzen das Leuchten der Phosphordämpfe völlig ausbleiben kann. Es wurde das zuerst bei Quecksilberchlorid beobachtet und angenommen, dass das Ausbleiben der Reaktion durch eine reduzirende Wirkung der Phosphordämpfe auf das von den Wasserdämpfen fortgeführte Quecksilberchlorid veranlasst sei, da sich im Destillat metallisches Quecksilber abgeschieden fand. Es zeigte sich indessen, dass nicht nur überhaupt lösliche Quecksilberoxydsalze, welche sich mit vorhandenen Chloriden zu Quecksilberchlorid umsetzen, sondern auch das nicht flüchtige Calomel das Leuchten der Phosphordämpfe verhindern, wenn grössere Mengen des letzteren vorhanden sind, und dass hierbei ebenfalls metallisches Quecksilber im Destillat auftritt.

Bernbeck theilt ferner mit, dass auch Kupfersulfat die Eigenschaft hat, die Leuchtreaction des Phosphors mehr oder weniger zu beeinträchtigen, wie er gelegentlich einer Vergiftung mit Phosphor, wobei der Arzt zur raschen Entleerung des Mageninhaltes Cuprum sulfur. als Brechmittel gegeben hatte, beobachten konnte. Diese Erscheinung dürfte in der Thatsache ihre Erklärung finden, dass sich Phosphorpartikelchen in Gegenwart von Kupfersulfat sofort mit metallischem Kupfer überziehen, und zwar wird die Kruste so dick, dass sie jede weitere Lösung und Oxydation des Phosphors zu phosphoriger Säure vollständig zu verhindern im Stande ist. Es ist dies ein Fingerzeig, die Mitscherlich'sche Reaction stets mit stark angesäuertem Materiale vorzunehmen.

Endlich hat noch Mankiewicz beobachtet, dass auch Carbolsäure das Leuchten der Phosphordämpfe bei dem Mitscherlich'schen Verfahren verhindert. Alle übrigen Reactionen bewiesen in dem betreffenden Vergiftungsfalle zweifellos die Anwesenheit von Phosphor, aber ein Leuchten der Dämpfe konnte nicht wahrgenommen werden, auch nicht, als das Phenol mit Natron-

lauge neutralisirt worden war. Direkte Versuche zeigten, dass selbst ganz erhebliche Quantitäten von Phosphor bei Gegenwart von Carbolsäure die Fähigkeit zu leuchten verlieren, und es ist zu vermuthen, dass die Phenole wohl generell in dieser Richtung eine Wirkung ausüben. (*Pharm. Zeit. und Berichte v. d. Naturf.-Vers. in Berlin.*)

Eine neue Reaction zum Nachweis von Blausäure giebt Vortmann an. Die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit wird mit Kaliumnitrit- und Eisenchloridlösung versetzt, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und bis nahe zum Kochen erhitzt; nach dem Abkühlen wird mit Ammoniak das Eisen ausgefällt, filtrirt und im Filtrate mit farblosem Schwefelammonium auf Nitroprussidkalium geprüft. Bei einer Verdünnung von 1 Th. Blausäure zu 300000 Th. Wasser tritt noch eine deutlich bläulich-grüne Färbung ein. (*Zeit. d. österr. Ap.-V.* 24, *392.*)

Ueber das Trocknen von Fetten. — Die Vorschriften über das Trocknen von Fetten und Fettsäuren behufs Wägung lauten dahin, dieselben bei 100—110° zu erhitzen und schliesslich noch über Schwefelsäure stehen zu lassen. Wenn man bedenkt, dass nach dem Schmelzen des Fettes das Wasser sich unten ansammelt und Wasserdämpfe durch die Fettschicht bei 100 bis 110° nur äusserst schwer entweichen können, eine höhere Erhitzung aber wegen beginnender Zersetzung unthunlich ist, so erscheint diese Art des Trocknens geradezu illusorisch, zumal auch das Stehenlassen über Schwefelsäure gar keinen Zweck hat, denn das vom Fett eingeschlossene Wasser kann von der Schwefelsäure nicht aufgenommen werden. A. Sonnenschein empfiehlt deshalb, das Fett in ein Kölbchen, durch dessen Stopfen ein nicht umgebogenes Röhrchen geht, auszuwägen, den Apparat auf ein Wasserbad zu bringen und nun mittelst Durchsaugen von trockener Luft das Wasser vollständig zu entfernen, wonach der Apparat wieder gewogen wird. (*Zeit. f. analyt. Ch.* 25, *372.*) *G. H.*

Vom Auslande.

Wirkung von Pepsin auf Calomel. — Die Löslichkeit von Calomel wird nach den Untersuchungen von Torsellini erheblich erhöht durch die Anwesenheit von Pepsin, jedoch nur in sauren Medien, z. B. in solchen, welche 0,2 Proc. Salzsäure, Milchsäure oder Phosphorsäure enthalten. Eine Sublimatbildung findet dabei nicht statt. Säuren allein vermögen zwar auch die Löslichkeit von Calomel zu begünstigen, jedoch in weit geringerem Grade, als dieses bei gleichzeitiger Anwesenheit von Pepsin der Fall ist. (*Annali di Chimica e di Farmacologia, 1886, Agosto, p. 105.*)

Cocaïnanwendung bei Keuchhusten soll nach Labrie ein vorzügliches und nie im Stiche lassendes Mittel sein. Man betupft mit der 5 procentigen Lösung mittelst eines Rachenpinsels Zungenwurzel, Mandeln und Schlund während einiger Sekunden und sucht es dabei so einzurichten, dass einige Tropfen der Lösung auch nach dem Kehlkopf gelangen. Selten hat man noch bei der ersten Bepinselung mit einem Stickhustenanfall zu kämpfen. Die Bepinselungen werden 2 bis 3 Mal im Tage wiederholt, daneben aber, abgesehen von schwarzem Kaffee, kein anderes Mittel gegeben. (*Journ. de méd. de Par. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 230.*)

Die Untersuchung einer Cystenflüssigkeit, welche sich beim Stehen in eine obere, gelbliche durchscheinende und eine untere, halbcoagulirte undurchsichtige, grünlichweise Schicht sonderte, ergab Macquaire folgende Zahlen im Hundert: Wasser 92, Paraglobulin 2, Fibrinogen 1,5, in der Hitze coagulirbares Eiweis 0,7, durch Salpetersäure allein coagulirbares Eiweiss 3,7, mineralische Bestandtheile 0,04 Theile. Der Verfasser betont ausdrücklich, dass die einzelnen hier genannten Bestandtheile, und besonders die beiden Eiweissarten, keineswegs einheitliche Körper sind, wie überhaupt nach dem

heutigen Stande der Wissenschaft die Definition der zahlreichen hier in Frage kommenden Albuminkörper keine leichte Sache ist. Er macht daher den sehr zeitgemässen Vorschlag, dass sich die Chemiker über den bei der Analyse pathologischer Flüssigkeiten einzuschlagenden Gang ein- für allemal verständigen sollten, damit man wenigstens vergleichbare Werthe bei solchen Untersuchungen erhalten kann. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 222.*)

Nachweis von Urethan. — Nachdem einmal Aethylurethan seinen Einzug in den Arzneischatz gehalten, gewann auch der Nachweis dieses Körpers für den Apotheker Interesse. Es ist das Verdienst von Jacquemin, eine nicht nur zum Nachweis, sondern sogar eventuell zur Bestimmung des Urethans geeignete Reaction aufgefunden zu haben. An und für sich wird das Aethylurethan, der Carbaminsäureäthylester oder schlechtweg das Aethylcarbamat durch kein Salz irgend einer Art gefällt, lässt man dagegen gleichzeitig Silber- oder Quecksilbersalze und Kali darauf einwirken, so setzt letzteres Aethylalkohol in Freiheit und bildet seinerseits Kaliumcarbamat, welches nun mit den genannten Metallsalzen eine doppelte Zersetzung herbei und zur Bildung von Niederschlägen führt.

Behandelt man so eine 1procentige wässerige Urethanlösung mit 5procentiger Sublimatlösung und ebenso starker Kalilauge, so entsteht eine starke weisse Ausfällung von Quecksilbercarbamat. Beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von Urethan geht letzteres wieder in Lösung, fällt aber beim Erkalten wieder nieder, im Gegensatz zu der Harnstoffverbindung des Quecksilbers. Wird erwärmt unter Anwesenheit eines, wenn auch noch so geringen Kaliüberschusses, so geht der weisse Niederschlag unter Gelbfärbung in Quecksilberoxyd über.

Man kann auch einen umgekehrten Weg einschlagen, indem man zu der Urethanlösung zunächst die Kalilösung bringt und dann die Sublimatlösung sehr allmählich zusetzt. Jeder Tropfen der letzteren erzeugt einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd, welcher beim Umschütteln alsbald in einen weissen von Quecksilbercarbamat übergeht.

Die Empfindlichkeit der beschriebenen Reaction auf Urethan ist eine ziemlich grosse und tritt noch ein bei einem Gehalte von 1,5 g im Liter. Bei stärkerer Verdünnung bildet sich zwar auch noch Quecksilbercarbamat, allein es ist in dieser Menge im Wasser löslich. Man wird also eine gewisse Menge Sublimatlösung verbrauchen, ohne dass ein Niederschlag entsteht, und erst ein Ueberschuss des letzteren wird dann als gelbes Oxyd ausfallen. Hierauf hat man eine volumetrische Bestimmungsmethode des Urethans zu gründen versucht und gefunden, dass 0,1 g Urethan in 10 ccm Wasser gelöst genau 20 ccm einer Lösung von 1,522 g Sublimat in 100 ccm zur Bildung des Quecksilbercarbamates verbraucht, so dass erst weitere Mengen Sublimatlösung dann einen gelben Niederschlag hervorrufen. Die Urethanlösung muss Kalilauge in erheblichem Ueberschusse enthalten.

Mercurinitrat und Acetat verhalten sich gegen Urethan wie das Chlorid, während sie bekanntlich Harnstoff direct, ohne Mithilfe von Kali fällen, also zur Unterscheidung jener beiden organischen Verbindungen benutzt werden können. Mercuronitrat giebt unter gleichen Umständen, d. h. bei Gegenwart von Kali mit Urethan, einen schwarzen Niederschlag.

Will man Urethan im Harn nachweisen, so muss man zunächst mit Aether ausschütteln, den Aether dann durch wiederholtes Schütteln mit Wasser von allen störenden Harnbestandtheilen befreien und nun der Verdunstung überlassen. Der aus Urethan bestehende Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und mit Kalilauge und Sublimatlösung in der vorbeschriebenen Weise das Urethan nachgewiesen. Uebrigens tritt nur ein Theil des innerlich gegebenen Urethans im Harn wieder auf, während ein anderer in Folge der Einwirkung der Blutbestandtheile eine Zersetzung erfährt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 177.*

Der Harn nach innerlichem Gebrauch von Oleum Santali aethereum enthält nach Méhu einen harzigen Körper, welcher ihm nach Zusatz einer Säure, welche Trübung hervorruft, durch Schütteln mit Aether entzogen werden kann und beim Verdunsten des letzteren als braune Masse hinterbleibt, die mit concentrirter Schwefelsäure die gleiche Rothfärbung giebt, wie das Oleum Santali selbst. Einen Veilchengeruch ertheilt das Oel dem Harn nur dann, wenn es mit Terpentinöl oder Copaivaöl gefälscht war. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 209.*)

Alkaloidnachweis im Harn. — Das meist angewendete Reagens zum Nachweis eines Alkaloïdgehaltes im Harn ist bekanntlich das Jodjodkalium. Nach Versuchen von Chibret und Izarn kommt es dabei sehr auf verschiedene Bedingungen und Umstände an. Vor allem muss die Beobachtung der charakteristischen grünen Fluorescenz, welche das Reagens bei Anwesenheit von Alkaloïden hervorruft, bei sehr guter, scharfer Beleuchtung und auf einem dunkeln Hintergrunde stattfinden. Dann spielt aber auch die Temperatur eine sehr bedeutende Rolle in dem Sinne, dass ein frisch gelassener Harn von 35° sehr häufig keine Reaction giebt, wohl aber dann, wenn man ihn bis in die Nähe des Nullpunktes abgekühlt hat, und endlich ist noch die Concentration des Reagenses von wesentlichem Einfluss; im Allgemeinen je concentrirter, um so besser. Vorzüglich bewährte sich das Verhältniss von 8 Jod, 10 Jodkalium und 10 Th. Wasser. Der Alkaloïdgehalt des Harnes ist keineswegs zu allen Tageszeiten gleich, vielmehr bei nach dem Erwachen frühmorgens entleertem etwa fünfmal so gross, als zu anderen Tagesstunden. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 287.*)

Der Nachweis von Chylus in ascitischer Flüssigkeit, welcher von Guinochet in der gleich zu beschreibenden Weise geführt wurde, ist insofern von grosser Bedeutung, als bisher überhaupt die Möglichkeit eines chylösen Ascites geleugnet wurde. Man verfuhr nun in der Weise, dass man dem in Zwischenräumen von mehreren Tagen wiederholt punktirten Kranken möglichst grosse Mengen von mit Milch emulgirter Butter als Nahrung zuführte und dann die durch neue Punktionen entnommenen Flüssigkeiten auf ihren Fettgehalt, das daraus abgeschiedene Fett aber auf seinen Gehalt an flüchtigen löslichen Fettsäuren untersuchte. Da sich hierbei zeigte, dass unter dem erwähnten Regime der Gehalt an Fett und in diesem der Gehalt an den genannten Säuren bedeutend zunahmen, während bei der späteren Autopsie eine Läsion des Darmtractus nirgends zu finden war, so ist damit die Existenz von chylösem Ascites bewiesen worden. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T XIV, p. 165.*)

Gasklystiere werden von Bergeron bei Behandlung von Phthisikern empfohlen. In Fällen, wo alle anderen Mittel versagten, liess derselbe zweimal täglich 4—5 Liter Kohlensäuregas durch ein Schwefelwasser streichen und in den Mastdarm leiten. Nach wenigen Tagen dieser Behandlungsweise verschwand der Husten, die Expectoration besserte sich quantitativ und qualitativ, die Schweisse hörten auf und das Allgemeinbefinden hob sich. (*Ac. d. sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 272.*)

Zur Heterogenesis. — Wenngleich die Frage einer Generatio spontanea im Allgemeinen als abgethan betrachtet wird, so tauchen doch von Zeit zu Zeit wieder Momente auf, welche ein experimentelles Herantreten an diese dunkle Frage herausfordern. So beobachteten Bartoli und Papasogli bei ihren Tausenden von electrolytischen Versuchen, welche ihnen bekanntlich unter Benutzung von Electroden aus Retortenkohle die Synthese von Mellogen, Mellithsäure und Hydromellithsäure gelingen liessen, dass der Electrolyt, wässerige Lösungen der Carbonate und Phosphate von Kalium, Natrium und Ammonium, sich während und nach dem Durchleiten des Stromes stets in auffallend starker Weise mit Schimmelvegetationen bedeckte,

während eine sonst gleiche Lösung ohne Stromeinwirkung dieses nicht that. Wurden jene Versuche aber nun mit bei 200° sterilisirten Lösungen und Apparaten unter strengen Cautelen wiederholt, so blieben jene Pilzbildungen aus. Trotzdem rathen die Autoren zur Fortsetzung der Versuche unter abgeänderten Bedingungen, da ja mindestens eine Begünstigung der Bildung von Mikroorganismen erwiesen sei. (*L'Orosi, 1886, Anno IX, p. 264.*)

Zur Milchprüfung. — In wie weiten Grenzen manche Bestandtheile der normalen Milch und damit auch die Gewichtszahlen des Trockenrückstandes derselben schwanken, ist bekannt. Lajoux hat nun gefunden, dass die Albuminkörper noch die verhältnissmässig constanteste Grösse bilden, und dass sich deshalb ihre Bestimmung am besten zur Beurtheilung einer Milch eignet. Er konnte nachweisen, dass der Gesammtgehalt an Albuminkörpern nie unter 30 g pro Liter sinkt, wenn die gemolkene Kuh gesund und die Milch nicht gewässert war. Die zuverlässigste Methode der Albuminkörperbestimmung besteht in der Berechnung der Differenz, indem man Butterfett, Salze und Zucker für sich bestimmt und ihr Gesammtgewicht von dem für sich zu ermittelnden Gesammttrockenrückstand der Milch abzieht. Der fehlende Rest kommt auf die Albuminkörper. Selbstredend kann damit nur ermittelt werden, ob die Milchkuh gesund und ihre Milch nicht gewässert wurde, während ein etwa stattgehabtes Abrahmen sich ja vorher schon bei der Bestimmung des Butterfettes würde ergeben haben. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 216.*)

Ueber die Kohlensäureaufnahme durch die Blätter liegen wieder einige Beobachtungen von Dehérain und Maquenne vor. Hiernach schwankt die absorbirte Menge Kohlensäure mit dem Wassergehalt der Blätter. Dabei ist der Absorptionscoëfficient der Kohlensäure durch das Wasser der Blätter bei gewöhnlichen Temperaturverhältnissen grösser, als der sonstige Löslichkeitscoëfficient des genannten Gases in Wasser. Diese Absorption der Kohlensäure durch die Blätter ist eine ausserordentlich rasche, wodurch es erklärlich wird, dass der so ungemein geringe Kohlensäuregehalt der Luft zur Pflanzenernährung ausreicht. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 291.*)

Propionsäure wurde von Renard in Menge erhalten aus einem Theer, welchen Colophonium bei Rothgluth lieferte. Die wässerige Lösung der Säure kocht bei 98,5°—99,5°, wo dann ein Destillat von schwankendem Säuregehalt übergeht. Ist der Säuregehalt des Retorteninhalts auf 40 Proc. gestiegen, so bleibt der Siedepunkt lange Zeit bei 99,5° constant und es destillirt eine 30procentige Säure, gegen Ende der Operation steigt plötzlich das Thermometer auf 141—142° und es geht jetzt reine Propionsäure über. Dieselbe ist noch bei —50° flüssig und hat ein specifisches Gewicht von 1,0089 bei 0°. Sie ist in allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Weingeist, Aether und Benzin. Aus ihrer wässerigen Lösung wird sie durch Chlorcalcium abgeschieden und sammelt sich, einen Wassergehalt von 3 bis 4 Procent mit sich führend, beim ruhigen Stehen als ölige Schicht an der Oberfläche, welche durch Destillation in der oben bezeichneten Weise in eine 30procentige und in wasserfreie Säure getrennt werden kann. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 288.*)

Chloral und Resorcin. — Bei der Behandlung von Chloral und Resorcin mit zehnfach verdünnter Schwefelsäure entstehen je nach der Dauer und Temperatur der Einwirkung nach Causse zwei Reihen von Producten, die einen krystallisirbar und von einer dem Alkoholat $C^2HCl^3O — C^6H^6O^2$ entsprechenden Zusammensetzung, die anderen amorph und eine Verbindung eines Polymeren von Chloral mit einem Polymeren von Resorcin darstellend, also innerhalb des durch die allgemeine Formel $nC^2OH^2Cl^3 — nC^6H^{10}O^3$ ausgedrückten Rahmens liegend. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 267.*)

Chinazucker, Saccharolé de quinquina, wird von F. Vigier als Ersatz der sonst üblichen Chinapräparate, wie Wein, Syrup, Extract u. s. w., vorgeschlagen, weil eben nach den jetzt in Frankreich eingeführten Vorschriften letztere Zubereitungen, ebenso wie Chinadecocte, nur den kleineren Theil der in der Rinde vorhandenen Alkaloïde enthalten, so dass deren Werth mehr als zur Hälfte verloren geht.

Zur Herstellung von Saccharolé de quinquina soll 1 Theil grob gepulverter Chinarinde mit ihrem 4fachen Gewicht Zehntelnormalsalzsäure 12 Stunden im Percolator macerirt, $^1/_{10}$ Theil Glycerin zugesetzt und dann mit Wasser so lange nachpercolirt werden, bis sich das Ablaufende mit Natronlauge zwar noch färbt, aber nicht mehr trübt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden zur dünnen Extractconsistenz eingedampft und dann unter Berücksichtigung des Glyceringewichtes so viel Zucker zugegeben, dass das Gesammtgewicht demjenigen der verwendeten Chinarinde gleich ist. Setzt man gegen Ende des Eindampfens etwa 3 Procent vom Extractgewicht Citronensäure zu, so bleiben die Alkaloïde löslich und das Präparat schmeckt dann etwas bitterer, als es sonst der Fall sein würde. Unter allen Umständen aber gewinnt man so ein Präparat, welches nicht nur alle tonischen Bestandtheile, sondern auch alle Alkaloïde der verarbeiteten Rinde enthält und weit rationeller ist, als die herkömmlichen galenischen Produkte. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 262.*)

Wirkung anästhesirender Gase auf Pflanzengewebe. — Durch eine Reihe beweisender Versuche hat Dubois gezeigt, dass die Dämpfe der Anästhetica die merkwürdige Eigenschaft haben, in das Innere lebender Pflanzengewebe einzudringen und in deren Zellen ohne Veränderung der colloïdalen Form des Protoplasma das Wasser zu ersetzen. Letzteres schwitzt dann bald an der Oberfläche der behandelten Pflanzentheile in Gestalt kleiner Tröpfchen aus, bald sammelt sich dasselbe in den sonst luftführenden Kanälen und Intercellularräumen an. Hieraus erklärt sich denn auch in der einfachsten Weise, warum unter dem Einfluss von Dämpfen der Anästhetica weder Keimung noch Fäulniss vor sich geht. Es wird eben den betreffenden Mikroorganismen und Keimkörnern das zu beidem nöthige Wasser entzogen. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 247.*)

Valeriancamphor. — Dass in dem ätherischen Baldrianöl Camphol in der Form des Essigsäure-, Ameisensäure- und Baldriansäure-Esters existirt, ist schon früher nachgewiesen worden. Haller hat nun dieses Camphol isolirt durch Fractioniren des Oleum Valerianae und Erhitzen des bei 220 bis 250° übergehenden Antheils mit einem leichten Ueberschusse alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler. Nach mehrstündigem Kochen wird die Flüssigkeit in viel kaltes Wasser gegossen, das sich hierbei ausscheidende Camphol gesammelt, mit Wasser gewaschen, zwischen Papier getrocknet und über Kalk sublimirt. Dieser Camphor schmilzt dann gegen 208°, krystallisirt aus Petroläther in farblosen, sechsseitigen Tafeln, erinnert im Geruch gleichzeitig an Camphor, Pfeffer und Baldrian, stimmt im Drehungsvermögen des polarisirten Lichtes mit dem N'gai-Camphor völlig überein und lässt auch in dem daraus hergestellten Monobromcamphor und Camphorsäure keinen Unterschied von letzterem erkennen. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 241.*)

Dextrin aus Glycose wird nach Grimaux und Lefèvre erhalten, wenn man eine Lösung reiner Glycose in ihrem 8fachen Gewicht einer Salzsäure von 1,026 spec. Gewicht auflöst und im luftverdünnten Raume destillirt. Es hinterbleibt dabei ein bernsteingelber Syrup, welcher in Wasser gelöst und mit Alkohol ausgefällt wird. Die dabei resultirende, weiche, gummiartige Ausscheidung wird wieder in Wasser aufgenommen und aufs Neue durch Alkohol gefällt, und diese Procedur noch einigemal wiederholt, wo dann schliesslich nach dem Trocknen ein weisses Pulver von der Beschaffen-

heit der besten Handelsdextrine erhalten wird, dessen reducirende Wirkung und optisches Drehungsvermögen mit der Zahl jener wiederholten Ausfällungen wechselt. Anhaftende Mengen eines gährungsfähigen Zuckers können ihm durch Einleitung der Gährung mit Bierhefe völlig entzogen werden. Es gehört dieses synthetisch gewonnene Dextrin zur Familie der Achrodextrine, wird also durch Jod nicht gefärbt. Durch Behandlung mit 2 procentiger Schwefelsäure in Siedetemperatur geht es nach 24 Stunden wieder völlig in Glycose über. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 239.*)

Fünffach Schwefelphosphor wird nach Beobachtungen von Isambert erhalten, wenn man eine Auflösung von Phosphor und überschüssigem Schwefel in Schwefelkohlenstoff längere Zeit hindurch dem Tageslicht oder noch besser den direkten Sonnenstrahlen aussetzt. Anfänglich scheidet sich ein gelblichweisses Pulver aus, welches nach und nach in eine krystallinische Masse übergeht, und nach etwa Jahresfrist ist der gesammte Phosphor als Pentasulfid niedergefallen. Durch Oxydation des Produktes mit Salpetersäure und nachfolgende Bestimmung der entstandenen Schwefel- und Phosphorsäure, sowie durch Bestimmung der Dampfdichte, sowie des Siedepunktes wurde die Identität mit dem auf andererem Wege erhaltenen Fünffach Schwefelphosphor definitiv festgestellt. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 237.*)

Wirkung von Zucker auf Eisen. — In mehreren Zuckerraffinerien wurde schon längst eine allmähliche Zerstörung der eisernen Siederöhren der Dampfkessel beobachtet und dieselbe auf Rechnung der Unreinigkeiten des Wassers und der Melasse geschrieben. Nun haben aber Klein und Berg durch exacte Versuche bewiesen, indem sie Stücke jenes Eisengusses mit Lösungen von Rohrzucker, Invertzucker und Maltose im geschlossenen Rohr erhitzten, dass hierbei erhebliche Eisenmengen in Lösung gehen, also auch der reinste Zucker in wässeriger Lösung bei höheren Temperaturen gegen Eisen nicht indifferent ist. Dagegen äussern unter gleichen Verhältnissen Glycerin und Mannit nicht die geringste Wirkung auf das genannte Metall. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 235.*)

Natriumorthophosphat und Arseniat von der Zusammensetzung NaH^2PO^4, resp. AsO^4, waren bisher nur in Krystallen mit 1 Aeq. Wasser bekannt und überhaupt nicht leicht krystallisirt zu erhalten. Nun haben aber Joly und Dufet gefunden, dass man leicht sehr schön ausgebildete, aber 4 Aeq. Wasser enthaltende, oktaëdrische Krystalle dieser Verbindungen erhält, wenn man deren Lösungen bis zu einem specifischen Gewicht von 1,5 einengt und dann erkalten lässt. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 199.*)

Die Unterscheidung vernickelter, verzinnter und versilberter Metallgegenstände kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Sowohl beim Erhitzen in der Oxydationsflamme eines Bunsenbrenners, als auch beim Kochen mit concentrirter Chlornatriumlösung nehmen nämlich diese verschiedenen Ueberzüge nach Loviton von einander mehr oder weniger abweichende Farbentöne an, doch scheint es einiger Erfahrung zu bedürfen, um auf diese übrigens eleganten Reactionen ein sicheres Urtheil zu basiren. Dagegen scheint jeder Irrthum ausgeschlossen, wenn man die Gegenstände mit verdünntem Schwefelammonium digerirt. Silber wird bei dieser Behandlung schwarz, Nickel bleibt unverändert und ein Zinnüberzug löst sich ab und auf. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886. Tome XIV, p. 227.*)

Eau de Rabel ist ein französisches Synonym der dort früher sehr viel gebrauchten Mixtura sulfurica acida, sei es, dass man eine Art Limonade daraus bereiten liess, sei es, dass man die bei uns früher Haller's Sauer genannte Mischung zur Lösung des Chininsulfats in Tropfen oder Mixturen benutzte, während man heute in beiden Fällen zur einfachen

verdünnten Schwefelsäure greift. Carles plädirt sehr lebhaft für die Rückkehr zu dem alten Präparat, indem er darauf hinweist, dass nicht nur die Sulfoweinsäure, in welche die Schwefelsäure im Elixir acidum Halleri ja theilweise und je länger je mehr übergeht, angenehmer schmecke und vom Magen besser tolerirt werde, sondern dass sich letztere Mischung speciell zur Lösung von Chininsulfat deshalb besser eigne, weil das sulfoweinsaure Chinin sich in seinem gleichen Gewicht Wasser löst, während das Chininbisulfat hiervon immerhin eine weit grössere Menge benöthigt. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 1886, Tome XIV, p. 174.*)

Eau de Rabel-Gehaltsbestimmung. — Diese mittelst Flores Papaveris Rhoeados rothgefärbte Mixtura sulfurica acida der Franzosen kann auf ihren Gehalt an freier Schwefelsäure und Weinschwefelsäure nach Gautraud am besten in nachfolgender Weise untersucht werden. Man erhitzt eine Mischung von 2 g Eau de Rabel mit ebenso viel Kaliumnitrat und 3 oder 4 ccm Wasser, verdampft zur Trockne und schmilzt den Rückstand. In sehr wenig Wasser gelöst, dient er zur Bestimmung der Gesammtschwefelsäure in Form von Baryumsulfat. Nun wird in einer anderen Menge des Präparates die freie Schwefelsäure titrimetrisch mit Barytwasser bestimmt. Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen ist genau gleich der Hälfte der in Weinschwefelsäure übergeführten Schwefelsäuremenge. Dieselbe betrug bei den angestellten Versuchen 19 bis 24 Procent der Gesammtschwefelsäure. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 225.*)

Das Vorkommen von Lecithin in den Pflanzen wird neuerdings auch von Heckel und Schlagdenhauffen bestätigt. Dieselben behandelten fetthaltige Pflanzentheile mit Petroläther und Chloroform, welche letzteren dann durch Destillation entfernt wurden, während der dabei verbleibende Rückstand des Auszugs mit Salpeter geglüht wurde. Das Produkt wurde in Wasser gelöst, nach Zusatz überschüssiger Salpetersäure zur Trockne verdunstet und das Hinterbleibende auf 140° erwärmt, worauf man wieder in Wasser aufnahm. Diese Lösung wurde nun mit dem Molybdänsäurereagens qualitativ, mit Uranacetat quantitativ auf Phosphorsäure geprüft und das Vorhandensein letzterer (bis zu 0,2 Proc.) constatirt, wenn man in Behandlung genommen hatte schwarzen oder weissen Senf, Jequirity, Arachis, Fönumgräcum, dagegen fand sich keine Phosphorsäure vor in den Produkten aus Oleum Olivarum, Ricini, Sesami, Lini, Gossypii und Lauri. Bei dem beschriebenen Verfahren kann aber die Phosphorsäure keinen anderen Ursprung haben, als das Lecithin, dessen Spaltungsprodukte eben Phosphorsäure, Glycerin und Cholin sind. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 213.*)

Zur Oxydation der Oele. — Dass die Eigenschaft gewisser Oele, an der Luft zu trocknen, durch Behandlung mit bestimmten Metalloxyden erhöht wird, ist bekannt. Nach Livache soll man in dieser Richtung ein vorzügliches Resultat erzielen, wenn man das betreffende Oel mit einer Mischung von fein zertheiltem, aus einer Salzlösung durch Zink oder Eisen gefälltem Blei und den Lösungen eines Bleisalzes und von Mangannitrat längere Zeit durchschüttelt und aus dem durch Absetzen geklärten Oele den Mangansalzüberschuss durch Schütteln mit Bleiglätte entfernt.

Derselbe Autor fand auch, dass während des Vorganges des Trocknens an der Luft, also während der Oxydation, eine Spaltung der Fettsäuren der Oele in niederere Homologe derselben Reihe stattfindet. Ferner soll der Unterschied zwischen trocknenden und nicht trocknenden Oelen nur ein relativer sein, indem durch Einwirkung der genannten Agentien, wenn solche nur genügend verlängert wird, auch die sogenannten nicht trocknenden Oele zu trocknenden werden, also bei der langsamen Oxydation feste Producte liefern. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 203.*)

Volumetrische Schwefelbestimmung in Schwefelmetallen führt Weil in der Weise aus, dass er eine gewogene Menge des genügend zerkleinerten Schwefelerzes in einem Gasentwickelungskolben mit der geeigneten überschüssigen Menge Salzsäure unter Zusatz von etwas Zink erhitzt, das sich entwickelnde Gas in eine mit Aetzammoniak versetzte klare Kupfersulfatlösung von bestimmtem Gehalt leitet und, nachdem alle Gasentwickelung aufgehört hat, die Mischung des entstandenen Schwefelkupfers mit überschüssiger Kupferlösung auf ein bestimmtes Volumen bringt. Nach erfolgter Klärung durch Absetzenlassen wird ein aliquoter Theil, etwa 10 oder 20 ccm der klaren blauen Kupferlösung mit einem grossen Salzsäureüberschuss versetzt und nun von einer auf eine Kupferlösung von bekanntem Gehalt eingestellten Zinnchlorürlösung so lange zugegeben, bis die Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist. Aus der hierzu verbrauchten Menge berechnet man den nicht in Sulfid umgesetzten Kupfersalzrest, hieraus die entstandene Menge Schwefelkupfer durch Ermittelung der Differenz und endlich aus dem gebildeten Schwefelkupfer den entwickelten Schwefelwasserstoff, sowie aus diesem das in dem behandelten Mineral vorhanden gewesene Schwefelmetall. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 198.*)

Jodaldehyd erhält man nach Chautard durch Einwirkung einer Mischung von Jod und Jodsäure auf wässerige Aldehydlösung als eine farblose, ölartige Flüssigkeit, welche sich am Lichte rasch schwärzt, bei 80° sich zersetzt, bei —20° noch nicht fest wird und in Weingeist, Aether, Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältniss löslich ist. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 187.*)

Das Chlorozon, ein ursprünglich unter dem Namen „Essence de Boulogne“ vertriebenes Bleichungsmittel, wurde von Lunge und Landolt genau untersucht, wobei sich herausstellte, dass diese Flüssigkeit in der Hauptsache als eine Lösung von unterchloriger Säure in Kochsalzlösung zu betrachten ist, daneben noch geringe Mengen von Natriumchlorat und freiem Chlor enthaltend, während das Eau de Javelle bekanntlich eine Lösung von Natriumhypochlorit darstellt. (*Chim. méd. et pharm. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 186.*)

Kalkbestimmung im Beinschwarz. — Es ist längst bekannt, dass die Knochenkohle und besonders diejenige, welche schon mehrmals zur Zuckerentfärbung gedient hat, nach dem Glühen erhebliche Mengen von Aetzkalk enthält. Man pflegte bisher diesen Kalk durch Kochen des Beinschwarzes mit Chlorammoniumlösung und Einleiten des entwickelten Ammoniaks in Normalsäure zu bestimmen. Nun hat aber Guyot nachgewiesen, dass man hierdurch zu Irrthümern insofern verleitet wird, als auch der etwa als Beschwerungsmittel oder zufällig vorhandene kohlensaure Kalk bei Siedetemperatur das Chlorammonium zersetzt und zur Bildung von flüchtigem Ammoniumcarbonat Veranlassung giebt, welches gleichfalls die Säure neutralisirt und so fälschlich auf Aetzkalk verrechnet wird. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 183, d. Répert. de Pharm.*) Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Illustrirtes Repetitorium der pharmaceutisch-medicinischen Botanik und Pharmacognosie von H. Karsten, Dr. der Phil. und Med., Prof. der Botanik. — Mit 477 Holzschnitten. — Berlin, Julius Springer, 1886. — IV und 310 S. in 8. — Diese neue Schrift des berühmten Verf.'s ist ein Auszug aus seiner „Deutschen Flora“, welcher die wichtigsten Charaktere der medicinisch angewendeten Pflanzen durch Bild und Wort in gedrängtester

Form zur Darstellung bringen soll. — Neben der diagnostischen Uebersicht der Ordnungen, Familien und z. Th. der Gattungen geben bildliche Darstellungen der charakteristischen Organe der nach dem natürlichen Systeme geordneten Pflanzen ein Bild derselben, welches durch Hinzufügung des Linné-schen Systems, der Angabe der Lebensdauer, des Wuchses und des Vaterlandes es der Erinnerung erleichtert, die übrigen, nicht berührten morphologischen Eigenschaften zu ergänzen. Diesem Bilde der Pflanze reiht sich die Aufzählung ihrer eigenthümlichen Secretionsstoffe an. Die gebräuchlichsten Pflanzennamen, sowie die von der deutschen, österreichischen und schweizerischen Pharmacopoe genannten Arzneistoffe sind durch fette Schrift hervorgehoben, diejenigen Droguen, die nicht von allen, sondern nur von der deutschen Pharmacopoe aufgeführt werden, durch „G“, diejenigen der österreichischen durch „A“, die der schweizerischen durch „H“ bezeichnet. Bezüglich der Balanophoraceae bemerkt Verf. in der Vorrede: „Die fruchtblattlosen, daher eigentlicher Früchte entbehrenden Balanophoren, die ich schon 1861 aus diesem Grunde Nothocarpae, Scheinfrüchte, nannte, sind seit Griffith wiederholt mit einer frei in einer Fruchtknotenhöhlung hängenden Samenknospe bedacht worden, besonders von Hofmeister und seinen Schülern, jüngst noch in Hooker und Bentham's „Genera plantarum“. Durch eigene Untersuchung lebender Pflanzen überzeugte ich mich jedoch (Acta Leop. Carol. XXVI, II, 1856), dass in den freien, von einem Fruchtblatte oder von Blumendecken nicht umhüllten Samenknospen der Balanophoren ein als Fruchtknotenhöhlung zu deutender Hohlraum nie vorhanden ist, dass sich vielmehr eine centrale Zelle ihres cambialen Gewebes unmittelbar zum Keimsacke ausdehnt, in welchem ich, — in Folge der von mir ausgeführten Befruchtung, — die normale Entwickelung eines Keimlinges beobachtete. Die hier wie auch in anderen Fällen (Juniperus, Acorus, Guajacum) blumendeckenartig, z. Th. fadenförmig ausgewachsenen Eihüllen wurden von jenen Anatomen für Griffel etc. gehalten. Ebenso verhalten sich die unterständigen Samenknospen der Loranthaceen, deren vollständige Entwickelungsgeschichte ich „Bot. Ztg. 1852“ veröffentlichte. Auch diese Nothocarpen sind daher, obgleich deren Samenknospe mit Blumendecken verwachsen ist, in Bezug auf das Fehlen des Fruchtblattes Gymnospermen, was schon Schleiden (Grundzüge II) richtig erkannte. Diese völlig fruchtblattlosen Gewächse bilden den Uebergang von den mit einem Archegonium versehenen Sporenpflanzen zu den eigentlichen Gymnospermen Lindley's.“ — Wir wünschen diesem „Illustrirten Repetitorium“, das für jeden studirenden Pharmaceuten und Mediciner geradezu unentbehrlich ist, die weiteste Verbreitung. *A. Geheeb.*

Beiträge zur gerichtlichen Chemie von G. Dragendorff. Separat-Abdruck aus der Pharmaceutischen Zeitschrift für Russland. St. Petersburg, 1886. — Das 40 Seiten umfassende Heft schliesst sich an die in den Jahren 1882 und 1884 veröffentlichten beiden Serien von „Beiträgen zur gerichtlichen Chemie“ an und enthält Abhandlungen über Aloïn und Aloë, Convolvulin und Jalapin, Chloralhydrat, Phenol, Myoctonin, Lobelia-Alkaloïde, Thallin und Antipyrin.

Chemisch-technisches Repetitorium. Uebersichtlich geordnete Mittheilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobsen. 1885. Zweites Halbjahr, erste Hälfte. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin, 1886. R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 22. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Arbeiten der Pharmacopöe-Commission des deutschen Apothekervereins.

Acidum hydrochloricum.

Salzsäure.

Klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von 1,124 spec. Gewicht, in 100 Theilen 25 Theile Chlorwasserstoff enthaltend, welche mit Silbernitrat einen weissen, käsigen, in Ammoniak löslichen Niederschlag giebt und, mit Braunstein erwärmt, Chlor entwickelt.

Mit dem 5 fachen Volumen Wasser verdünnt, darf sie durch Jodzinkstärkelösung nicht gebläut und weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak *durch Schwefelammonium verändert* werden; auch durch Baryumnitrat darf sie innerhalb 5 Minuten nicht *verändert* werden, selbst nicht nach Zusatz von Zehntelnormaljodlösung bis zur schwachgelben Färbung.

3 ccm Salzsäure und 6 ccm Wasser werden in einem Probirrohre (ungefähr 3 cm weit) mit Jodlösung bis zur *ganz schwachen* Gelbfärbung vermischt, hierauf einige Stückchen Zink hinzugefügt. Nach Einschiebung eines losen Baumwollenpfropfens wird die Oeffnung des Rohrs mit einem Blatte weissen Filtrirpapiers verschlossen, welches in seiner Mitte mit 1 Tropfen concentrirter Silberlösung (1 = 2) befeuchtet ist. Weder sogleich, noch nach *viertelstündiger Gasentwickelung* darf die mit Silbernitrat benetzte Stelle eine gelbe, *beim Anfeuchten mit Wasser sofort schwarz werdende*, noch eine von der Peripherie aus in braun bis schwarz übergehende Färbung annehmen.

3,65 g (3,25 ccm) der Säure bedürfen zur Sättigung *25 ccm* Normalkalilösung.

Vorsichtig aufzubewahren.



Bei der Prüfung auf Eisen gestattet die Ph. Germ. II. eine Grünfärbung durch Schwefelammonium. Da nun die Salzsäure vielfach analytischen Zwecken dient, eine völlig eisenfreie Säure auch ohne Schwierigkeiten herzustellen und leicht im Handel zu haben ist, so liegt kein Grund vor, selbst Spuren von Eisen in der reinen Salzsäure zu gestatten. Auch erscheint selbst bei so wenig Eisen, dass Schwefelammonium die Probe nur grün färbt, nicht trübt, — etwa $^1/_{100}$ Proc. Fe, — die Salzsäure deutlich gelb; Verdünnung mit Wasser hebt die Färbung auf. Ein Zusatz von Weinsäure vor dem Uebersättigen mit Ammoniak, wie ihn Ph. Germ. II. vorschreibt, ist vollständig unnöthig, da das durch letzteres ausgeschiedene Eisenhydroxyd bei dem nachfolgenden Zusatze des Schwefelammoniums sofort in schwarzes Schwefeleisen übergeführt wird. Die Forderung völliger Indifferenz gegen Schwefelammonium schliesst dazu noch die feinste Reaction auf Blei in sich, von welchem geringe Spuren sich der Einwirkung des Schwefelwasserstoffwassers in der starksauren Flüssigkeit entziehen.

Die Aenderung des Ausdrucks: „getrübt werden" durch: „verändert werden" hat bei der Prüfung durch Baryumnitrat keine Abweichung vom Sinne der Ph. Germ. II. zur Voraussetzung, vielmehr wird hierdurch nur eine grössere Correctheit des Ausdrucks erzielt.

Bei der Arsenprobe ist der Zusatz der Jodlösung in möglichst geringem Ueberschusse zu nehmen, da dieselbe die Bildung von Arsenwasserstoff verzögert. So lange noch freies Jod zugegen ist, entweicht kein AsH^3-gas. Zur Hervorrufung des gelben Flecks giebt die Ph. Germ. II. eine halbe Stunde Frist; da sich nun in 1 g Salzsäure schon nach wenigen Minuten 0,0001 g Arsen, nach 10 Minuten bei flotter Gasentbindung sogar 0,00001 g Arsen durch einen gelben Fleck mit Sicherheit erkennen lässt, so erscheint eine viertelstündige Gasentbindung völlig genügend und sogar vorzuziehen, da selten ein Zink so frei von Schwefel (und Phosphor) im Handel zu haben ist, welches bei halbstündiger Einwirkung keine Reaction auf das Silbernitrat ausübe. Zum Unterschiede des Arsens von dem das Zink nicht selten begleitenden Schwefel wurde die sofortige Schwärzung des gelben Silberflecks beim Benetzen mit Wasser verlangt. Bekanntlich ändert der durch SH^2 erzeugte gelbe Fleck beim Befeuchten sich nicht sofort in schwarz um. Bei Beachtung dieses charakteristischen Verhaltens des durch AsH^3 hervorgerufenen gelben Flecks ist auch die Anwendung eines, Spuren von Schwefel enthaltenden Zinks nicht ausgeschlossen.

Bei Anwendung von 3,65 g Salzsäure (= $^1/_{10}$ Aequivalent HCl) zur Titrirung giebt die Zahl der verbrauchten ccm der Normalkalilösung direkt den Procentgehalt der Säure an Chlorwasserstoff an.

In der Ph.-Commission war auch die Frage angeregt worden, ob es sich nicht wegen der ähnlichen Wirkung des Schwefel- und Phosphorwasserstoffgases auf Silbernitrat und wegen der Schwierigkeit, ein von Schwefel und Phosphor völlig freies Zink zu beschaffen, empfehle, den Nachweis des Arsens in anderer Weise auszuführen. Obschon von der Mehrzahl der Commissionsmitglieder diese Frage zu Gunsten der beizubehaltenden Prüfungsweise der Ph. Germ. II. entschieden wurde, mag doch der Abänderungsvorschlag zur Veröffentlichung gebracht werden, da er sich sowohl durch Sicher-

heit und Schärfe, als wie durch Einfachheit des Verfahrens ungemein empfiehlt. Der Nachweis geschieht hiernach mittelst des bekannten Reagenzes, des Schwefelwasserstoffs, und der Reaction desselben mit Arsen, der Erzeugung eines gelben Niederschlags in saurer Lösung. Wird (gutes) Schwefelwasserstoffwasser vorsichtig über eine arsenhaltige Salzsäure geschichtet, so bildet sich selbst bei minimalen Arsenmengen sofort oder in kurzer Zeit eine gelbe Zwischenschicht. Die Empfindlichkeit dieser Methode beruht auf der Ueberschichtung und ist nach den Versuchen, die der Vorsitzende und mehrere Mitglieder der Commission anstellten, so gross, dass bei einem Gehalte an 0,0001 g arseniger Säure in 1 g Salzsäure ($^1/_{100}$ tel Procent arseniger Säure) sofort ein gelber Ring entsteht, während bei einem Gehalte von 0,00001 g ($^1/_{1000}$ tel Proc.) arseniger Säure sofort eine weissliche Schicht sich bildet, die nach Verlauf einer halben Stunde gegen einen weissen Hintergrund deutlich gelb durchscheint und nach 1 Stunde auch im auffallenden Lichte gelblich erscheint. Diese Probe ist ebenso brauchbar bei Gegenwart von Arsensäure, welche die Entstehung eines weisslichen Ringes hervorruft, zumal wenn der Reagircylinder in heisses Wasser gestellt wird. Im letzteren Falle färbt sich der weisse Ring selbst bei $^1/_{200}$ tel Proc. Arsensäure nach wenigen Minuten, bei $^1/_{400}$ tel Proc. nach längstens 10 Minuten gegen weisses Papier gehalten deutlich gelb. Man erreicht daher einen sicheren und genauen Nachweis des Arsens, wenn man die zu prüfende Säure mit Schwefelwasserstoffwasser vorsichtig überschichtet; dann darf weder in gewöhnlicher Temperatur, noch (im Falle auf Arsensäure zu prüfen ist) beim Einstellen in heisses Wasser ein gelber oder gelb durchscheinender Ring zwischen beiden Flüssigkeitsschichten entstehen, selbst nicht innerhalb einer Stunde. Empfindlichkeit bis $^1/_{2000}$ tel Proc. d. i. 0,000005 g Arsen in 1 g Salzsäure. Durch vorherige Verdünnung der Salzsäure wird diese Empfindlichkeit entsprechend abgeschwächt.

Acidum hydrochloricum crudum.

Rohe Salzsäure.

Klare oder opalisirende, mehr oder weniger gelbe Flüssigkeit, an der Luft rauchend. Spec. Gewicht nicht unter 1,158, in 100 Theilen mindestens 29 Theile Chlorwasserstoff enthaltend.

Die Säure darf, mit einem Streifen Zinnfolie versetzt, nicht sofort sich bräunen.

Vorsichtig anfzubewahren.

Trotzdem die rohe Salzsäure zu pharmaceutischen Präparaten nicht angewendet wird und ihre Aufnahme in die Pharmacopöe nur als Vieharzneimittel gefunden hat, dürfte aus naheliegenden Gründen die Forderung, dass die Säure nur entfernte Spuren Arsen enthalte, zu rechtfertigen sein. Einem solchen Verlangen Rechnung tragend, führen auch die meisten Drogisten eine „arsenfreie rohe Salzsäure“.

Da es sich bei der rohen Salzsäure nur um eine gröbere Verunreinigung mit Arsen handelt, kann nicht von einem Nachweise die Rede sein, wie bei der reinen Salzsäure. Zinnfolie färbt eine arsenhaltige Salzsäure unter Reduction des Arsens, sofort braun, wenn in 10 ccm der Säure 0,01 g Arsen enthalten ist. Bei 0,001 g Arsen findet noch eine schwache Bräunung nach 1 Minute statt. Bei geringeren Arsenmengen muss zur Hervorbringung der Reaction die Probe erhitzt werden; hierdurch lässt sich übrigens die Reaction ungemein verschärfen. Wasserzusatz verzögert sie dagegen, kann sie sogar gänzlich verhindern.

Acidum hydrochloricum dilutum.

Verdünnte Salzsäure.

Eine Mischung aus gleichen Theilen Salzsäure und Wasser.

Klare, farblose Flüssigkeit von 1,061 spec. Gewicht, in 100 Theilen 12,5 Theile Chlorwasserstoff enthaltend.

Acidum lacticum.

Milchsäure.

Klare, farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, syrupdicke, rein sauer schmeckende Flüssigheit vom spec. Gewicht 1,21 bis 1,22, in jedem Verhältnisse mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar, beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat Aldehydgeruch gebend, bei starker Hitze verkohlend und mit leuchtender Flamme ohne Rückstand verbrennend.

Beim gelinden Erwärmen gebe sie keinen Geruch nach Fettsäuren aus und beim *Schichten über ein gleiches Volum Schwefelsäure in einem zuvor mit Schwefelsäure ausgespülten Glase* färbe sie dieselbe nicht. In 10 Theilen Wasser gelöst, darf sie weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Barymnitrat, noch durch Silbernitrat, noch durch Ammoniumoxalat, noch durch überschüssiges Kalkwasser — durch dieses auch nicht beim Erhitzen — verändert werden. *2 Volum Aether dürfen, wenn ihnen 1 Volum der Säure tropfenweise zugemischt wird, weder eine vorübergehende noch dauernde Trübung erleiden.*

Die Milchsäure wird nach Ph. Germ. II. auf einen Gehalt an Zucker durch Vermischen mit conc. Schwefelsäure geprüft, wobei Rohrzucker durch eine gelbe bis braunschwarze Färbung angezeigt wird. Da sich reine Milchsäure zwar bei Abkühlung farblos mit Schwefelsäure mischt, diese Mischung beim Erhitzen aber gebräunt wird und selbst in gewöhnlicher Temperatur mit der Zeit sich schwach gelb färbt, so muss hierauf Rücksicht genommen werden. Beim Vermischen grösserer Quantitäten Milchsäure und Schwefelsäure wäre, damit keine Täuschung eintreten soll, durch Einstellen in kaltes Wasser für

möglichste Abkühlung Sorge zu tragen. Hierbei verlöre aber die ganze Prüfung sehr an Empfindlichkeit, da in solchem Falle erst bei 5 Proc. Zucker eine Gelbfärbung, bei 10 Proc. eine Bräunung erfolgte. Mischt man aber kleine Quantitäten, je 1 ccm beider Flüssigkeiten, ohne abzukühlen, so erreicht die Erhitzung keinen für reine Milchsäure bedenklichen Grad, reicht aber hin, um 1 Proc. Rohrzucker durch sofortige Gelbfärbung anzuzeigen. Eine noch grössere Empfindlichkeit erlangt die Probe, wenn man die Milchsäure über die Schwefelsäure schichtet, wobei in kurzer Zeit eine braune Mittelzone entsteht, die sich in die untere Flüssigkeit immer weiter ausbreitet. Vor Ausführung der Prüfung empfiehlt sich ein Umschwenken des Glases mit conc. Schwefelsäure, um keine Beeinflussung der Probe durch Staub u. dgl. zu erleiden. Uebrigens erzeugt Milchzucker keine Bräunung der Schwefelsäure.

Die Prüfung der Milchsäure mittelst Aether bezweckt den Nachweis von etwa vorhandenem Mannit, Zucker (auch Milchzucker!), Glycerin. Sie wurde wegen ihrer Einfachheit bei gleicher Leistung an Stelle der von Ph. Germ. II. am Schlusse aufgenommenen complicirteren Prüfung mittelst Zinkoxyd und absoluten Weingeist gewählt. Reine Milchsäure mischt sich mit Aether in jedem Verhältnisse klar; mit 1 Proc. Mannit versetzte Säure giebt mit 2 Volumen Aether dauernd trübe Mischung. Milchzucker bewirkt dasselbe. Rohrzucker und Glycerin erfordern zur Trübung einen grösseren Aetherzusatz. Alle diese Körper werden aber scharf erkannt, wenn man die Milchsäure tropfenweise zum Aether giebt, wobei zu Anfang immer eine Trübung entsteht, selbst wenn nur wenige Procente obiger Körper zugegen sind. Bei kleinen Mengen Glycerin verschwindet dann die Trübung bei fortgesetztem Säurezusatz wieder, um abermals aufzutreten, wenn man ein grösseres Quantum Aether zufügt.

Cerussa.

Bleiweiss.

Weisses, schweres, stark abfärbendes Pulver oder leicht zerreibliche Stücke, welche in Wasser unlöslich, dagegen in verdünnter Salpetersäure und Essigsäure unter Aufbrausen löslich sind. Diese Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz und durch verdünnte Schwefelsäure weiss gefällt.

1 Theil Bleiweiss sei in einer Mischung von *2 Theilen* Salpetersäure und *4 Theilen* Wasser vollständig *oder bis auf einen nicht über 1 Procent betragenden Rückstand* löslich. Der in dieser Lösung durch Natronlauge entstehende Niederschlag muss sich im Ueberschusse der letzteren lösen. Diese alkalische Lösung darf weder durch 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure beim Schütteln dauernd getrübt werden, noch nach ihrer vollständigen Fällung durch diese Säure ein Filtrat geben, welches durch Ferrocyankalium oder einen Ueberschuss von Ammoniak getrübt wird.

Beim Glühen muss das Bleiweiss mindestens 85 Proc. Bleioxyd hinterlassen.

Vorsichtig aufzubewahren.

1 g reines Bleiweiss löst sich in 2 g Salpetersäure und 4 g Wasser ohne Rückstand zu einer klaren Flüssigkeit auf. Enthält das Bleiweiss dagegen Bleiphosphat oder Bleisulfat, die sich nicht selten in ihm finden, so bleiben dieselben hierbei ungelöst. Ihre Menge soll 1 Procent nicht übersteigen. Giesst man die Bleilösung vom Rückstande ab und giebt eine neue Menge verdünnter Salpetersäure hinzu, so tritt Bleiphosphat in Lösung ein, nicht aber Bleisulfat.

Cetaceum.

Walrat.

Der durch wiederholtes Pressen und Umkrystallisiren gereinigte feste Antheil des Inhalts der Kopfhöhlen der Pottwale, vorzüglich des Physeter macrocephalus. Grossblätterige Krystallmasse von 0,943 spec. Gewicht, bei *43° bis 45°* zu einer klaren, farblosen, nur wenig riechenden Flüssigkeit schmelzend.

In *50* Theilen siedenden Weingeistes muss sich 1 Theil Walrat auflösen; beim Erkalten krystallisirt er wieder heraus und die davon abfiltrirte Flüssigkeit darf Lackmuspapier nicht verändern und durch Wasser nicht stark gefällt werden. Wiederholt man diesen Versuch unter Zusatz von 1 Theil geglühten Natriumcarbonats, so darf in dem Filtrate nach dem Ansäuern nur eine Trübung entstehen.

Der Schmelzpunkt des Walrats wird von Ph. Germ. II. zu hoch (bei 50—54°) angegeben; die weicheren Sorten des heutigen Handels schmelzen schon bei 43°, die härteren bei 45°. Auch die Forderung der Ph. Germ. II., dass 1 Theil Walrat sich in 40 Theilen siedenden Weingeistes lösen müsse, ist nicht aufrecht zu erhalten, da thatsächlich 50 Theile siedender Weingeist zur Lösung von 1 Theil Walrat erforderlich sind.

Charta nitrata.

Salpeterpapier.

Weisses Fliesspapier wird mit einer Auflösung von 1 Theil Kaliumnitrat in 5 Theilen Wasser getränkt und getrocknet.

Charta sinapisata.

Senfpapier.

Mit entöltem Senfpulver überzogenes Papier.

Der Ueberzug darf nicht ranzig riechen und muss der Unterlage fest anhaften.

Mit Wasser befeuchtet, muss es alsbald einen starken Geruch nach ätherischem Senföl zeigen.

Extractum Graminis.

Queckenextract.

Zwei Theile Queckenwurzel 2

werden mit

Zehn Theilen siedenden Wassers 10

übergossen und 6 Stunden digerirt.

Die nach dem Coliren erhaltene Flüssigkeit wird *sofort zur Syrupsconsistenz* eingekocht, *der Rückstand nach dem Erkalten wiederum in der 4fachen Menge kalten Wassers aufgelöst,* filtrirt und zum dicken Extracte eingedampft.

Es sei rothbraun, in Wasser klar löslich.

Ein nach der Vorschrift der Ph. Germ. II. bereitetes Extract, bei welchem also das Eindampfen bis zur anderthalbfachen Menge der angewendeten Quecken fortgesetzt und dann nach der Filtration beendigt wird, ergiebt häufig keine klare Lösung mit Wasser. Nach der in obiger Vorschrift wiederhergestellten Fassung der ersten Auflage der Ph. Germ. erhält man stets ein klar lösliches Extract.

Extractum Helenii.

Alantextract.

Zwanzig Theile Alantwurzel 20

werden mit einem Gemisch von

Vierzig Theilen Weingeist 40

und

Sechszig Theilen Wasser 60

24 Stunden macerirt.

Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit einem Gemische von

Zwanzig Theilen Weingeist 20

und

Dreissig Theilen Wasser 30

24 Stunden macerirt.

Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt und zu einem dicken Extracte eingedampft.

Es sei braun, in Wasser trübe löslich.

Extractum Hyoscyami.

Bilsenextract.

Zwanzig Theile frischen, in Blüthe stehenden Bilsenkrautes 20

werden mit

Einem Theile Wasser 1

besprengt, darauf in einem steinernen Mörser zerstossen und ausgepresst; dieses wird mit

Drei Theilen Wasser 3

wiederholt. Die gemischten Flüssigkeiten werden bis auf 80° erwärmt, colirt, auf zwei Theile eingedampft und

Zwei Theile Weingeist 2

zugefügt. Die Mischung wird bisweilen umgeschüttelt und nach 24 Stunden colirt. Der hierbei erhaltene Rückstand wird mit

Einem Theile verdünnten Weingeistes 1

in einem geschlossenen Gefässe etwas erwärmt und wiederholt umgeschüttelt. Die nach dem Absetzen klar abgegossene Flüssigkeit werde der früher erhaltenen hinzugefügt, die Mischung filtrirt und zu einem dicken Extracte eingedampft.

Es sei grünlichbraun, in Wasser trübe löslich.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,2.
Maximale Tagesgabe 1,0.

Extractum Quassiae.

Quassiaextract.

Ein Theil Quassiaholz 1

wird mit

Fünf Theilen siedenden Wassers 5

übergossen, 6 Stunden digerirt und der nach dem Abpressen der Flüssigkeit bleibende Rückstand nochmals mit

Fünf Theilen siedenden Wassers 5

übergossen, drei Stunden stehen gelassen und ausgepresst.

Die vereinigten Flüssigkeiten werden zu einem trocknen Extracte eingedampft.

Es sei braun, in Wasser trübe löslich.

Herba Serpylli.

Quendel.

Die beblätterten, blühenden, 1 mm starken Zweige von Thymus Serpyllum. Die rundlich-eiförmigen bis schmallanzettlichen, drüsenreichen Blätter, höchstens 1 cm lang und 7 mm breit, verschmälern sich in das bis 3 mm lange Blattstielchen. Die Scheinquirle der kleinen, weisslichen oder purpurnen Lippenblüthen stehen sehr zahlreich in endständigen Köpfchen. Der Quendel riecht und schmeckt sehr gewürzhaft.

Herba Thymi.

Thymian.

Die beblätterten, blühenden Zweige des wildwachsenden oder cultivirten Thymus vulgaris. Die dicklichen, bis 9 mm langen, höchstens 3 mm breiten Blätter sind sitzend oder kurz gestielt, am Rande umgerollt und fast stumpf nadelförmig, mit grossen Oeldrüsen versehen, mehr oder weniger behaart. Der borstige, drüsenreiche Kelch wird von der blassröthlichen, zweilippigen Blumenkrone überragt. Von sehr gewürzhaftem Geruche und Geschmacke.

Herba Violae tricoloris.

Stiefmütterchen.

Das blühende Kraut der wildwachsenden Viola tricolor, mit hohlem, kantigem Stengel. Derselbe ist bis in die Mitte besetzt mit langgestielten, breiten, am Rande ausgeschweiften Blättern; die oberen Blätter mehr gesägt, kürzer gestielt, die sehr ansehnlichen Nebenblätter leierförmig fiederspaltig, mit oft sehr grossem Endlappen. Die bis über 5 cm langen, oben gekrümmten Blüthenstiele tragen eine ungleich fünfblätterige, gespornte, fast lippenförmige Blume von blass violetter oder mehr weisslichgelber Farbe.

Hirudines.

Blutegel.

Der deutsche Blutegel, Sanguisuga medicinalis, trägt auf dem Rücken auf gewöhnlich grünem Grunde 6 schwarz gefleckte, rothe Längsbinden; die hellere, gelbgrüne Bauchfläche ist schwarz gefleckt. Der ungarische Egel, Sanguisuga officinalis, zeigt auf dem Rücken 6 breitere, durch schwarze Punkte oder oft umfang-

reichere schwarze Stellen unterbrochene gelbe Längsbinden; die hellgrüne, schwarzeingefasste Bauchfläche nicht gefleckt.

Das Gewicht der Egel soll zwischen 1 g und 5 g betragen.

Mixtura sulfurica acida.

Haller'sches Sauer.

Ein Theil Schwefelsäure 1

wird unter Umrühren zu

Drei Theilen Weingeist 3

mit der Vorsicht gemischt, dass die Temperatur nicht über 50° steigt.

Klare, farblose Flüssigkeit *von 0,988 bis 1,002 spec. Gewicht.*

Nach Ph. Germ. II. darf das spec. Gewicht dieses Präparates zwischen 0,993 und 0,997 schwanken. Diese Grenzen lassen sich nicht aufrecht erhalten. Mischt man nämlich 3 Theile Weingeist vom spec. Gewicht 0,830 mit 1 Theil Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,836 — also beide in ihrem niedrigsten spec. Gew. — unter Vermeidung jedweder Erhitzung, so gewinnt man eine Flüssigkeit, deren spec. Gew. meistens 0,988 ist. Verwendet man Weingeist vom spec. Gew. 0,834 und Schwefelsäure von 1,840 — also beide im Zustande ihrer grössten vorgeschriebenen Dichte — so resultirt ein Präparat in der Regel vom spec. Gew. 0,995. In dem Maasse, wie beim Mischen eine Temperaturerhöhung stattfindet, erhöhen sich obige Zahlen zufolge der dabei eintretenden Bildung von Aethylschwefelsäure. Da nun letztere nach neueren Wahrnehmungen auch im Laufe der Aufbewahrung ohne merkliche Erscheinung erfolgt, so erhöht sich das spec. Gew. des Präparates allmählich und zwar innerhalb von 6 Monaten um 0,007, während das Quantum des Normalalkali, welches es sättigt, im gleichen Maasse abnimmt. Für die pharmaceutische Praxis musste hierauf Rücksicht genommen und die Grenzen des spec. Gewichtes daraufhin erweitert werden. Es lässt sich übrigens auch nicht verschweigen, dass in manchen Fällen keine Gewichtszunahme, in einigen sogar eine kleine Abnahme des spec. Gewichtes beobachtet wurde. Jedoch überwog die Zunahme in den bei weitem meisten Fällen. Hiernach wurde als untere Grenze das spec. Gewicht der frischen Mischung von 1 Theil Schwefelsäure und 3 Th. Weingeist, beide im Zustande ihrer geringsten zulässigen Dichte, als obere Grenze das spec. Gewicht der 6 Monate alten Mischung von Weingeist und Schwefelsäure grösster zulässiger Dichte gewählt.

Morphinum hydrochloricum.

Morphinhydro*chlorid.*

Weisse, seidenglänzende, oft büschelförmig vereinigte Krystallnadeln oder weisse, würfelförmige Stücke von mikrokrystallinischer Beschaffenheit, Lackmuspapier nicht verändernd, von bitterem Geschmacke. Das Salz löst sich in 25 Theilen Wasser, auch in 50

Theilen Weingeist. Es verliert bei 100⁰ 14,5 bis 15 Proc. Wasser *und verbrennt beim Glühen ohne Rückstand.*

Die *concentrirte* wässerige Lösung des Salzes *scheidet* auf Zusatz von Kaliumcarbonat *sofort feine Krystalle von Morphin aus; etwas* Ammoniak giebt darin einen Niederschlag, der sich leicht in Natronlauge, *schwieriger in überschüssigem Ammoniak*, sowie in Kalkwasser löst. *Wird die durch Natronlauge bewirkte Lösung mit einem gleichen Volum Aether geschüttelt, so darf die abgehobene klare Aetherschicht beim Verdunsten keinen merklichen Rückstand hinterlassen.* Zerreibt man Morphinhydrochlorid mit Schwefelsäure, *so werde es ohne Färbung gelöst;* streut man dann Wismutsubnitrat darauf, so tritt dunkelbraune Färbung ein. Mit Salpetersäure befeuchtet, wird das Morphinhydrochlorid roth.

Wird Morphinum aceticum verordnet, so ist (seiner grösseren Haltbarkeit wegen) Morphinum hydrochloricum zu dispensiren.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,03.
Maximale Tagesgabe 0,1.

Die vorgeschlagenen Abweichungen vom Texte der Ph. Germ. II. beruhen auf folgenden Thatsachen.

Das Schmelzen des Präparates erfolgt nicht in der Hitze des Wasserbades, was nach dem Wortlaute, zumal nach der Stellung des Satzes in der Ph. Germ. sich vermuthen liesse. An Stelle der unwesentlichen Eigenschaft des Schmelzens empfiehlt sich die Bestimmung, dass das Salz in der Glühhitze ohne Rückstand verbrennen muss.

Das Verhalten des Morphinsalzes gegen Alkalien ist in der Ph. Germ II. theils uncorrect, theils unrichtig dargestellt. Zunächst wird die concentrirte Salzlösung (1 = 25) durch Kaliumcarbonat sofort gefällt und so stark, dass sich die Mischung fast breiartig verdickt; verdünnte Salzlösungen (1 = 100) bleiben zunächst klar und scheiden erst nach einiger Zeit Kryställchen von Morphin aus, ohne dass jedoch eine Trübung der Flüssigkeit selbst stattfindet. Somit ist bei dieser Reaction die Concentration der Lösung ausschlaggebend und ihre Angabe unumgänglich nöthig. Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Morphinsalz wird von der Ph. Germ. II. unrichtig angegeben. Das Morphin löst sich nämlich nicht, wie dieselbe sagt, unmerkbar, sondern sehr merkbar in überschüssigem Ammoniak (in 80 Theilen vollständig); auch werden verdünnte Lösungen des Morphinhydrochlorids schon von weniger Ammoniak gar nicht gefällt. Von Kalkwasser, worin das Morphin nach Ph. G. II. leichtlöslich sein soll, verlangt es 100 Theile zur Lösung.

Die Behandlung der durch Natronlauge bewirkten Morphinlösung mit Aether bezweckt den Nachweis etwa beigemengten Narcotins und Codeïns, welche beide in den Aether übergehen und bei dessen Verdunstung zurück-

bleiben. Geringe Spuren Morphin gehen hierbei zwar auch in den Aether über, aber so unbedeutend, dass es vernachlässigt werden kann.

Auch empfiehlt es sich, anzugeben, dass die Mischung des Morphinsalzes mit conc. Schwefelsäure ungefärbt sei. Eine Beimischung mannichfacher Stoffe, auch von Zucker, wie sie bereits vorgekommen ist, wird hierdurch sofort entdeckt, da im letzteren Falle sofort eine Bräunung eintritt.

Schliesslich möge noch der Umänderung der deutschen Bezeichnung Morphinhydrochlorat in Morphinhydrochlorid gedacht werden. Da die heutige Nomenklatur die Endsilbe at für die Sauerstoffsalze anwendet, die Haloïdsalze dagegen in id endigen lässt, in dieser Weise mit Kaliumchlorat das chlorsaure Kalium, mit Kaliumchlorid das Chlorkalium bezeichnend, würde durch Namen, wie: Chininhydrochlorat, Morphinhydrochlorat, leicht eine Verwechselung mit sauerstoffhaltigen Salzen hervorgerufen werden. Der Analogie gemäss sind jene Namen durch: Chininhydrochlorid, Morphinhydrochlorid zu ersetzen.

Morphinum sulfuricum.

Morphinsulfat.

Farblose, nadelförmige, neutrale Krystalle, in 14,5 Theilen Wasser löslich. Die Krystalle verlieren bei 100° nahezu 12 Procent Wasser. Das Salz genüge in Betreff der Reinheit den an Morphinum hydrochlorium gestellten Anforderungen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,03.
Maximale Tagesgabe 0,1.

Es war die Frage in Anregung gekommen, ob es nicht zweckmässiger sei, lediglich das Morphinsulfat zur medizinischen Verwendung zu empfehlen. Dasselbe löse sich leichter als das Morphinhydrochlorid, liefere die haltbarsten Lösungen und eigene sich aus diesen Gründen weit besser als letzteres zu subcutanen Zwecken. Die Mehrzahl der Com.-Mitglieder hat aus practischen Gründen diesem Vorschlage nicht Raum geben zu müssen geglaubt, da erst vor nicht langer Zeit der Uebergang im Gebrauche des essigsauren Morphins zum salzsauren sich vollzogen habe. Damals würde die Wahl des schwefelsauren Salzes keine Schwierigkeiten gemacht haben.

Moschus.

Moschus.

Der den Beuteln von Moschus moschiferus entnommene Inhalt, eine krümelige oder etwas weiche, eigenthümlich riechende Masse, die nicht nach Ammoniak riechen soll. Mit Hülfe von Terpentinöl

unter dem Mikroskope in dünner Schicht ausgebreitet, zerfällt der Moschus ziemlich gleichmässig schollenartig in durchscheinende, braune, amorphe Splitter und Klümpchen; fremde Körper dürfen daneben nicht vorhanden sein. Der Moschus muss über Schwefelsäure getrocknet werden, bis er keinen Gewichtsverlust mehr erleidet. Beim Verbrennen darf er nicht über 8 Procent Asche hinterlassen.

Potio Riveri.

Riverscher Trank.

Vier Theile Citronensäure 4

werden in

Hundertundneunzig Theilen Wasser 190

gelöst und

Neun Theile Natriumcarbonat 9

in kleinen Krystallen zugefügt; letztere werden durch mässiges Umschwenken langsam gelöst und das Glas verschlossen.

Nur auf Verordnung zu bereiten.

Pulpa Tamarindorum cruda.

Tamarindenmus.

Das braunschwarze Mus der Hülsen von Tamarindus indica; eine etwas zähe, weiche Masse, welcher in geringer Menge die Samen, die pergamentartigen Samenfächer, derbe Gefässbündel der Frucht und Trümmer ihrer spröden, braungrauen Rinde beigemengt sind. Das Tamarindenmus schmeckt rein und stark sauer.

Pulpa Tamarindorum depurata.

Gereinigtes Tamarindenmus.

Tamarindenmus wird mit heissem Wasser gleichmässig erweicht, durch ein Haarsieb gerieben und in einem porzellanenen Gefässe im Dampfbade *zur Consistenz eines* dicken Extractes eingedampft. Je

Fünf Theilen dieses noch warmen Muses 5

wird

Ein Theil gepulverten Zuckers 1

hinzugefügt.

Es sei schwarzbraun, von angenehmem, sauerem Geschmacke.

Ein blankes Eisenstäbchen, welches man eine halbe Stunde in das mit Wasser verdünnte Präparat stellt, darf sich nicht röthlich färben.

Spiritus Melissae compositus.

Carmelitergeist.

Vierzehn Theile Melissenblätter 14
Zwölf Theile Citronenschale 12
Sechs Theile Muskatnuss 6
Drei Theile Zimmt 3
Drei Theile Gewürznelken 3

werden, nachdem sie zerschnitten oder zerstossen, mit

Hundertfünfzig Theilen Weingeist 150

und

Zweihundertfünfzig Theilen Wasser 250

übergossen, und davon durch Destillation

Zweihundert Theile 200

abgezogen.

Klare, farblose Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruche und Geschmacke. Spec. Gewicht 0,900 bis 0,910.

Aenderungsvorschläge, die dahin zielten, den Melissengeruch mehr hervortreten zu lassen, während in obigem Präparate vorzugsweise Zimmt, Nelken und Muskatnuss sich geltend machen, wurden nicht acceptirt, weil die Mehrzahl der Com.-Mitglieder das Präparat für ein Cosmeticum betrachten und der Ansicht sind, dass bei einer Neu-Herausgabe der Pharmakopöe als Zusatz zum Liquor Kalii arsenicosi wieder zum Spiritus Angelicae comp. gegriffen würde. Dies wäre freilich nur ein Wechsel des Parfüms, denn ein Zusatz von 15 Procent Angelicaspiritus trübt ebenfalls die Fowler'sche Lösung weisslich. Nach Ph. Bor. VI. betrug der Zusatz des Angelicaspiritus nur 4 Procent, diente daher auch mehr zur Parfümirung, als zur Conservirung.

Für diejenigen, welche, ohne von der bisherigen Darstellungsweise der Fowler'schen Lösung abzuweichen, sofort nach der ersten Filtration einen klaren Liquor wünschen, sei folgende Vorschrift zum Melissengeist mitgetheilt, nach welcher man einen vorzugsweise nach Melisse riechenden, zu 15 Proc. sich klar mit der wässerigen Arsenlösung mischenden Spiritus Melissae comp. gewinnt:

Melissenblätter 20 Theile, frische Citronenschale 2 Theile,
Muskatnuss, Zimmt und Nelken je 1 Theil,
Weingeist 150 Theile, Wasser 250 Theile.

Nach 24stündiger Maceration werden 200 Theile abdestillirt.

Spiritus Menthae piperitae.

Pfefferminzspiritus.

Eine Lösung von

Einem Theile Pfefferminzöl 1

in

Neun Theilen Weingeist . . . . 9.

Klare oder *sich bald klärende*, farblose Flüssigkeit von kräftigem Pfefferminzgeruche und -Geschmacke. Spec. Gewicht 0,836 bis 0,840.

Zwar fällt der mit englischem Pfefferminzöl bereitete Spiritus sofort klar aus, aber der mit bestem deutschen Pfefferminzöl dargestellte Pfefferminzspiritus erscheint anfangs etwas trübe, klärt sich jedoch nach wenigen Tagen.

Spiritus saponatus.

Seifenspiritus.

Sechszig Theile Olivenöl 60
Siebenzig Theile Kalilauge 70
Dreihundert Theile Weingeist 300
Hundertsiebenzig Theile Wasser . . . . 170.

Das Oel wird mit der Kalilauge und einem Viertel der vorgeschriebenen Weingeistmenge *in einer verschlossenen Flasche unter recht häufigem Umschütteln hingestellt, bis die Verseifung vollendet und die Mischung klar geworden ist.* Darauf werden die noch übrigen drei Viertel des Weingeistes und das Wasser hinzugefügt und die Mischung filtrirt.

Klare, gelbe, alkalisch reagirende, beim Schütteln mit Wasser stark schäumende Flüssigkeit. Spec. Gewicht 0,925 bis 0,935.

Die Verseifung des Oels, welche bei Anwendung des Wasserbades in kurzer Zeit sich beendet, vollzieht sich in gewöhnlicher Temperatur bei häufigem Umschütteln in 1 bis 2 Tagen. Da beim Erhitzen, wenn man nicht in kurzen Pausen kräftig umschüttelt, das Oel sich über den Weingeist schichtet und nicht selten der Siedepunkt des letzteren erreicht wird, ohne dass derselbe die Oelschicht durchbricht, dann aber bei erfolgendem Umschütteln mit Heftigkeit emporgeschleudert wird und nicht selten ein Uebersteigen veranlasst, so empfiehlt sich die Bereitung des Seifenspiritus durch Maceration, trotz der etwas verlängerten Zeitdauer. Zumal gilt dies bei Darstellung grösserer Quantitäten.

Die nicht selten erhobene Klage, dass zur Verseifung des Oels 70 Theile Kalilauge unzureichend, vielmehr 80 Theile erforderlich seien, möchte ihre Begründung finden in einer ungenügenden Reinheit der angewendeten Kalilauge. Bereitet man dieselbe aus dem geschmolzenen Aetzkali, wie es gewöhnlich im Handel vorkommt, so gewinnt man eine meist stark mit Chlorkalium beladene Lauge, die bei dem vorgeschriebenen spec. Gew. weniger als 15 Proc. KHO enthält. Nur ein in (5 Theilen) Weingeist vollständig lösliches Aetzkali liefert eine Lauge, welche beim spec. Gewicht 1,142—1,146 15 Proc. Kalihydrat enthält. 70 Theile einer solchen Lauge genügen gerade

zur Verseifung von 60 Theilen Olivenöl. Da nun ein Seifenspiritus ohne überschüssiges Kalihydrat erzielt werden soll, stellt sich die Aufgabe dahin, die Verseifung mit der möglichst geringen Menge Kalilauge auszuführen.

In der Pharm. Ztg. 1886 Nr. 31 empfiehlt Köhler eine Bereitung des Seifenspiritus auf kaltem Wege, ähnlich der oben empfohlenen, aber unter Anwendung einer stärkeren Kalilauge. Unzweifelhaft gelangt man hierdurch schneller zum Ziele und vollzieht sich die Verseifung mit der früher officinellen 33procentigen Kalilauge in Zeit einer Stunde, wenn recht häufig umgeschüttelt wird. Zum Zwecke der Darstellung des Seifenspiritus wäre daher die Beibehaltung der stärkeren Kalilauge vortheilhaft gewesen. Auf ein bestimmtes Quantum geschmolzenes Aetzkali die Vorschrift zu gründen, wie dies Köhler an oben citirter Stelle gethan hat, geht aber wegen des sehr unbestimmten Wasser- und Salzgehaltes des Kali causticum fusum nicht wohl an. Schwankt ja doch der Wassergehalt dieses Präparates zwischen 15 und 28 Procent. Hiernach würde man in vielen Fällen mit der angegebenen Menge Kalihydrat nicht ausreichen, da die von Köhler angegebene Quantität Aetzkali, wenn sie mit 70 Theilen 15procentiger Kalilauge stimmen soll, ein Aetzkali mit 95 Proc. KHO voraussetzt.

Spiritus Sinapis.

Senfspiritus.

Eine Lösung von

Einem Theile ätherischen Senföls 1

in

Neunundvierzig Theilen Weingeist . . . . 49.

Klare, farblose, nach Senföl riechende Flüssigkeit. Spec. Gewicht 0,833 bis 0,837.

Spiritus vini Cognac.

Cognac.

Destillationsproduct des Weines; eine klare, gelbe Flüssigkeit von angenehmem, geistigem Geruche und Geschmacke. Spec. Gewicht 0,920 *bis 0,940*. Der Gehalt an Alkohol betrage *40* bis 50 Gewichtsprocente. Der *vom Cognac abdestillirte* Weingeist muss frei von Fuselöl und *ohne sauere Reaction* sein.

Von der Ph. Germ. II. wird das spec. Gewicht des Cognacs auf 0,920 bis 0,924 gesetzt. Wenn man nun auch dieses spec. Gewicht bei altem, abgelagertem Cognac findet, so zeigt frisch gekaufter, aus sicherer Hand direct aus der Charente fassweise bezogener Cognac häufig ein 0,930 übersteigendes, in bestimmten, wiederholten Fällen nicht unter 0,938 herabgehendes spec. Gewicht. Beim mehrmonatlichen Lagern im Fasse oder bei längerer Aufbewahrung in weithalsigen, mit Blase oder Pergamentpapier überbundenen

Flaschen erniedrigt solcher Cognac durch allmähliches Abdunsten von Wasser sein spec. Gewicht auf 0,920. Nun liegt kein Grund vor, solchen frischen, zweifellos ächten Cognac vom Gebrauche auszuschliessen oder ihn erst ein halbes Jahr lagern zu lassen; andrerseits lässt sich der im Auslande befindlichen Cognacfabrikation auch kein Gesetz vorschreiben, da in den Apotheken doch nur ein sehr kleiner Bruchtheil dieses Produktes vertrieben wird. Noch weniger möchte Veranlassung zu geben sein, eine Erhöhung des Gehaltes durch Weingeistzusatz zu bewirken. Uebrigens sei erwähnt, dass die Firma Gruner & Comp. in Siegmar (in Sachsen) mehrere Sorten Cognac aus deutschem Weine producirt, reine und gute Waare mit einem spec. Gewicht zwischen 0,920 und 0,930.

Der zur weiteren Prüfung des Cognacs von der Ph. Germ. II. formulirte Satz: „Der daraus durch Destillation gewonnene Weingeist muss frei von Fuselöl und nicht sauer sein“ — hat mehrfach zur irrthümlichen Meinung Veranlassung gegeben, diese Forderungen bezögen sich auf den Cognac selbst, welcher doch immer sauer reagirt. Zur besseren Klarstellung ist obige präcisere Fassung gewählt worden. Fuselöl in dem vom Cognac abdestillirten Weingeist beweist einen mit ordinärem Weingeist versetzten oder ganz daraus angefertigten Cognac; Säure in diesem Destillate deutet darauf hin, dass der als Rohmaterial dienende Wein durch Essigbildung verdorben gewesen sei.

Tinctura Chinae.

Chinatinctur.

Zu bereiten aus

Einem Theile Chinarinde 1

mit

Fünf Theilen verdünnten Weingeistes . . . . . 5.

Eine Tinctur von rothbrauner Farbe und stark bitterem Geschmacke.

Spec. Gewicht 0,910 bis 0,915.

Tinctura Chinae composita.

Zusammengesetzte Chinatinctur.

Zu bereiten aus

Sechs Theilen Chinarinde 6

Zwei Theilen Pomeranzenschale 2

Zwei Theilen Enzianwurzel 2

Einem Theile Zimmt 1

mit

Fünfzig Theilen verdünnten Weingeistes . . . . 50.

Eine Tinctur von rothbrauner Farbe, gewürzhaftem, stark bitterem Geschmacke und dem Geruche nach Zimmt und Pomeranzenschale.

Spec. Gewicht 0,910 bis 0,915.

Tinctura Chinioïdini.

Chinioïdintinctur.

Eine filtrirte Lösung von

Zehn Theilen Chinioïdin 10

in einer Mischung von

Fünfundachtzig Theilen verdünnten Weingeistes . . 85

und

Fünf Theilen Salzsäure . . . . 5.

Eine Tinctur von dunkelbrauner Farbe, nur in dünner Schicht durchsichtig, von stark bitterem Geschmacke, ohne hervortretenden Geruch. Wird sie mit einem gleichen Volum Wasser und ebenso viel Ammoniak vermischt, so wird das Chinioïdin ausgeschieden und die Flüssigkeit bleibt gelblich gefärbt.

Spec. Gewicht 0,928 bis 0,935.

Tinctura Cinnamomi.

Zimmttinctur.

Zu bereiten aus

Einem Theile Zimmt 1

mit

Fünf Theilen verdünnten Weingeistes . . . . . 5.

Eine Tinctur von rothbrauner Farbe und süsslich-gewürzhaftem, etwas herbem Zimmtgeschmacke.

Spec. Gewicht 0,897 bis 0,903.

Tinctura Colchici.

Colchicumtinctur.

Zu bereiten aus

Einem Theile Colchicumsamen 1

mit

Zehn Theilen verdünnten Weingeistes . . . . . 10.

Eine Tinctur von gelber Farbe und bitterem Geschmacke, ohne hervortretenden Geruch.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 2,0.
Maximale Tagesgabe 6,0.

Spec. Gewicht 0,894 bis 900.

Chinin. sulfuric. puriss.

Von Dr. A. Weller, Chininfabrik von C. Zimmer, Frankfurt a. M.

In Folge der Mittheilung von Schäfer: „Ueber den Nebenchinaalkaloïdgehalt des Chininsulfats" im ersten Octoberhefte S. 844 dieser Zeitschrift sei bemerkt, dass die Firma C. Zimmer in Frankfurt a. M. schon seit längerer Zeit Chinin. sulfur. puriss. in grösseren Quantitäten in den Handel bringt und zwar hauptsächlich auf die Anregung de Vrijs hin, der die Freundlichkeit hatte, mich zur Herstellung von chemisch reinem Chininsulfat aus dem Bisulfat aufzufordern, da er vermuthete, dass dasselbe in Folge seiner Arbeiten über den Cinchonidingehalt des käuflichen Chininsulfats vielfach verlangt werden würde. Es ist dies denn auch in der That der Fall gewesen und stellte genannte Firma sofort Chinin. sulfur. puriss., das in Zukunft den Zusatz: „e Chinin. bisulfur. parat. Zimmer" führen wird, in grösserem Massstabe her.

Uebrigens ist dieses Sulfat in kleinen Mengen schon seit langer Zeit dargestellt und namentlich zu wissenschaftlichen Zwecken mehrfach verkauft worden, wie es denn überhaupt nichts anderes ist, als das von Kerner vor vielen Jahren so genannte Normalchininsulfat.

Das von C. Zimmer in den Handel gebrachte Chinin. sulfur. puriss. ist aus Chinin. bisulfur. dargestellt und absolut chemisch rein, namentlich ist es auch frei von dem in dem Handelschininsulfat neben Cinchonidin, manchmal in ziemlich beträchtlichen Quantitäten enthaltenen Hydrochininsulfat, auf welches letztere zuerst Hesse aufmerksam gemacht hatte.

Dieses absolute Freisein von jeglicher Verunreinigung, insbesondere von fremden Chinaalkaloïden, zeigt sich schon in dem äusseren Ansehen, in den für ein chemisch reines Chininsulfat charakteristischen, harten und schweren Krystallnadeln. Ich sehe darin gerade einen Vortheil, dass das Präparat auf den ersten Blick auch von dem Laien von dem gewöhnlichen, leichtflockigen, cinchonidinhaltigen Handelschininsulfat unterschieden werden kann. Ich behalte mir vor, auf die Fragen über den Cinchonidin- und Hydrochiningehalt des käuflichen Chininsulfats, sowie auf die zweckmässigste Prüfungsmethode desselben gelegentlich ausführlich zurückzukommen.

Ueber Acidum chromicum.

Von G. Vulpius.

Während ganz allgemein die Verschärfung der von der zweiten Ausgabe der deutschen Pharmakopöe an die Reinheit der Chemikalien gestellten Anforderungen einen gewissen Widerstand seitens der Fabrikanten hervorrief und das Eingehen der letzteren auf die neuen Forderungen denselben vielfach abgerungen werden musste, hat bezüglich der Chromsäure neuerdings das seltene Gegentheil stattgefunden, indem die Merck'sche Fabrik aus freien Stücken und weil sie die von der Pharmakopöe an die Reinheit dieses Präparates gestellten Ansprüche für übertrieben bescheiden hält, die Herstellung einer reinen Chromsäure in die Hand genommen hat.

Es könnte zwar auf den ersten Blick scheinen, als ob die angebliche Bescheidenheit der Pharmakopöe in genannter Richtung nicht existire, sondern dass vielmehr, weil sich die letztere über Reinheit und Prüfung der Chromsäure gänzlich ausschweigt, von ihr die absolute Reinheit dieses Präparates als ganz selbstverständlich angenommen werde. Der zweite Blick in den Text belehrt jedoch sofort eines anderen, denn die gegebene Charakteristik bezeichnet die Chromsäure als „scharlachrothe, glänzende, an der Luft zerfliessende Krystalle". Nun ist trockene, reine, krystallisirte Chromsäure weder scharlachroth, noch zeigt sie, wie schon Hager in seinem Commentare bemerkt, die Eigenschaft der Zerfliesslichkeit in besonders auffallendem Grade, sondern sie ist dunkelbraunroth, stahlglänzend, ungefähr dem Blutstein ähnlich, und zerfliesst nur an besonders feuchter Luft in kurzer Zeit.

Dagegen kommen jene von der Pharmakopöe beschriebenen Eigenschaften einer Chromsäure von erheblichem Schwefelsäuregehalt zu, so dass also die Pharmakopöe, ohne es wahrscheinlich beabsichtigt zu haben, ein solches unreines Präparat implicite vorschreibt.

Die deutsche Pharmakopöe steht übrigens hiermit nicht vereinzelt da. Von den acht Pharmakopöen ausser ihr, welche laut Hirsch's Universalpharmakopöe gleichfalls die Chromsäure aufgenommen haben, nämlich der österreichischen, französischen, griechischen, schweizerischen, ungarischen, holländischen, russischen und nordamerikanischen, ist es nur die letztgenannte, welche eine Prüfung der Chromsäure und zwar auf Schwefelsäuregehalt vorgeschrieben hat, obgleich es längst bekannt ist und auch von Hirsch bemerkt wird, dass ein Schwefelsäuregehalt die Regel bildet und nur auf ein so

verunreinigtes Präparat die überall aufgeführte Zerfliesslichkeit der Krystalle passe.

Schwer verständlich bleibt es, dass die deutsche Pharmakopöe, welche in ihrer ersten Ausgabe eine allerdings sehr allgemein gehaltene Prüfung auf Schwefelsäuregehalt aufgenommen hatte, in ihrer zweiten Ausgabe auf eine solche wieder verzichtete. Man kann sich als etwaigen Grund nur drei Fälle denken. Entweder man glaubte nicht, dass sich fabrikmässig eine so reine Chromsäure werde erzeugen lassen, oder man dachte sich den gewöhnlichen Schwefelsäuregehalt überhaupt nur gering, oder endlich man ging von der Ansicht aus, dass bei der üblichen Verwendung der Chromsäure zur Zerstörung tumoröser Gebilde und fungöser Degenerationen ein selbst grösserer Schwefelsäuregehalt nicht von Nachtheil sei.

Nun zeigt jedoch das Vorgehen oben genannter Fabrik, dass, wie nachher im Einzelnen gezeigt werden soll, die chemische Technik nicht nur den früheren Ansprüchen der ersten Ausgabe der deutschen Pharmakopöe oder denjenigen der neuen amerikanischen zu genügen, sondern noch ungleich Besseres zu leisten vermag.

Was aber die zweite gedachte Möglichkeit anlangt, so lagen die Dinge bisher im Allgemeinen gar nicht so glänzend, da das als Acidum chromicum crystallisatum in den Preislisten figurirende und als pharmakopöegerecht geltende Präparat bis zu 7 Procent Schwefelsäure enthielt, während man sich in sogenannter technischer Chromsäure bis zu 24 Procent Schwefelsäure gefallen lässt. Auch die supponirte Ansicht von der Unschädlichkeit einer schwefelsäurehaltigen Chromsäure dürfte aufgehört haben, stichhaltig zu sein, seit die Specialisten für Kehlkopfkrankheiten begonnen haben, sich zu ihren Aetzungen nicht nur des Silberstifts und der Milchsäure, sondern auch der an einen Silberdraht angeschmolzenen Chromsäure zu bedienen. In solchen Fällen kommt es sehr darauf an, dass das Aetzmittel nicht zerläuft und umliegende Gewebe arrodirt, welche intact bleiben sollen, wie solches im Larynx, der Trachea und im hinteren Nasen-Rachen-Raum der Fall ist, wo von einer künstlichen schützenden Bedeckung der nicht zu ätzenden Theile keine Rede sein kann. Hier thut nun eine völlig schwefelsäurefreie Chromsäure laut mündlicher Mittheilung eines Specialarztes, welchem eine solche Säure zur Verfügung gestellt wurde, ganz vorzügliche Dienste, weil sie Dank ihrer eingreifenderen Wirkung erlaubt, in einer einzigen

Sitzung Aetzungen durchzuführen, wozu bei Anwendung des Silberstiftes deren sonst zwei oder drei erforderlich waren.

Eine Rückkehr zur Prüfungsweise der ersten Ausgabe der deutschen Pharmakopöe soll jedoch durch diese Zeilen durchaus nicht befürwortet werden, denn jene war nach keiner Seite hin genügend. Dieselbe lautete bekanntlich:

> „Die wässerige, mit Salzsäure und etwas Weingeist längere Zeit gekochte Lösung darf durch Chlorbaryum nicht zu sehr getrübt werden.“

Da also auf der einen Seite keine bestimmte Concentration der Lösung, in welcher geprüft werden sollte, vorgeschrieben war und andererseits der Ausdruck „nicht zu sehr getrübt“ so viel in das subjective Belieben und Meinen stellte, dass der Willkür Thür und Thor geöffnet schien, so war eigentlich von einer normgebenden Bezeichnung des Reinheitsgrades überhaupt nicht die Rede. Trotz dieser Mängel in der Leistung zeichnete sich die Prüfungsvorschrift keineswegs durch Einfachheit aus, denn sie verlangte ein längeres Kochen und in gewissem Sinne mit Recht, weil eine völlige Reduction der Chromsäure zu Chromchlorid unter dem Einflusse von Alkohol und Salzsäure erreicht werden sollte, damit nach Ansicht der Verfasser, bei nachfolgendem Zusatz von Chlorbaryum nicht mehr Baryumchromat gefällt werden konnte, sondern ein etwa entstehender Niederschlag mit Sicherheit auf die Rechnung vorhandener Schwefelsäure geschrieben werden durfte. Man hatte jedoch dabei offenbar übersehen, dass diese Weitläufigkeiten ganz überflüssig waren, denn da Baryumchromat in Salzsäure sehr leicht löslich ist, so wäre bei deren Anwesenheit überhaupt gar keine Fällung von Baryumchromat eingetreten.

Diesen Standpunkt scheinen auch die Autoren der neuen Pharmakopöe der Vereinigten Staaten eingenommen zu haben, denn sie verlangen einfach und rationell, dass eine Lösung von 1 g Chromsäure in 100 ccm Wasser nach Zusatz von 10 ccm Salzsäure durch 1 ccm Chlorbaryumlösung (1 + 10) nicht mehr als eine weisse Trübung erfahren darf.

Nach den heutigen Leistungen der Fabrikation kann man getrost weiter gehen und bestimmen, dass die beschriebene einprocentige Lösung sich durch Zusatz von Baryumsalz überhaupt nicht verändern darf. Die von der im Eingange genannten Fabrik als Acidum chromicum crystallisatum purissimum in den Handel gebrachte Säure

hält obige Probe sogar in zehnprocentiger Lösung 5 Minuten lang aus, während funfzigprocentige Lösung nach längerer Zeit spurweise getrübt wird.

Nach dem bisher Gesagten liegt also weder der leiseste äussere Grund vor, auf eine Prüfung dieses Heilmittels freiwillig zu verzichten, noch dürfte ein solcher Verzicht auf Reinheit des Präparates in sich gerechtfertigt sein.

Ueber Chininum ferro-citricum.

Von G. Vulpius.

Unter den verschiedenen Vorschriften der einzelnen Pharmakopöen zur Bereitung von Eisenchinincitrat nimmt diejenige der deutschen eine durchaus vereinzelte Stellung ein. Sie allein lässt direct aus metallischem Eisen durch Einwirkung einer zweiprocentigen Lösung von Citronensäure Ferrocitrat bereiten, um dann, nachdem solches durch längeres Stehen und während des Eindampfens der Lösung zur Syrupdicke theilweise in Ferricitrat übergegangen ist, die entsprechende Menge aus Chininsulfat frisch gefälltes Chininhydrat beizugeben und schliesslich auf Glasplatten zu Lamellen einzutrocknen.

Alle anderen Pharmakopöen sehen von einem Ferrocitratgehalt völlig ab und begnügen sich mit Vorschriften, nach denen das Präparat eben nur Ferricitrat enthalten kann. Die schwedische Pharmakopöe lässt das aus Eisenchloridlösung durch Ammon gefällte Eisenoxydhydrat noch feucht in Citronensäurelösung aufnehmen, die englische das Ferrihydroxyd aus Ferrisulfat fällen und zu der Lösung des ersteren, sowie des frisch durch Ammoniak gefällten Chinins in Citronensäure noch die Hälfte von der Menge der letzteren Ammoniakflüssigkeit bringen, während die nordamerikanische trockenes Ferricitrat in Wasser löst und dann wasserfreies Chinin durch beständiges Rühren zur Lösung bringt. Die belgische, holländische und russische Pharmakopöe lösen Ferrum citricum und Chininum citricum zusammen in Wasser und lassen die Lösung eindampfen, und am bequemsten macht es sich die Schweizer Pharmakopöe, welche nicht nur überhaupt keine Vorschrift giebt, sondern das Präparat sowohl als grünlichbraune Schuppen und Blättchen, als auch in Gestalt eines braungelben Pulvers zulässt.

Da nun die deutsche Pharmakopöe eine Vorschrift giebt, deren Befolgung zu einem von den Präparaten der anderen Pharmakopöen wesentlich verschiedenen, nämlich neben Ferricitrat reichliche Mengen von Ferrocitrat enthaltenden Producte führt, so muss es einigermaassen überraschen, dass dessenungeachtet keine Prüfung vorgeschrieben wurde, durch welche sich erkennen liesse, dass man in der That ein nach der deutschen Pharmakopöe bereitetes Eisenchinincitrat vor sich habe. Oder sollte man von der Ansicht ausgegangen sein, dass das Präparat in allen Apotheken selbst bereitet werde, wozu doch bekanntlich die Thatsache, dass die Pharmakopöe eine Bereitungsvorschrift angiebt, nicht verpflichtet? Dagegen spricht der Umstand, dass man eine Prüfung auf die Richtigkeit des Chiningehaltes aufzunehmen für nöthig befunden hat, obgleich hier wenigstens eine absichtliche Substitution des Präparates einer anderen Pharmakopöe um so weniger zu fürchten gewesen wäre, als der Chiningehalt des Präparates der deutschen Pharmakopöe auf nur 9 Procent normirt ist, während er bei allen anderen Pharmakopöen mehr beträgt und zwar bis zu 13,7 Procent bei der englischen ansteigt. Endlich wird auch bei der Annahme, dass die deutsche Pharmakopöe wenig Werth darauf lege, ob das Präparat neben Ferricitrat auch noch Ferrocitrat enthalte, durch die einfache Thatsache widerlegt, dass man überhaupt eine Darstellungsvorschrift und zwar eine solche aufgenommen hat, welche sich von denen der anderen Pharmakopöen gerade dadurch unterscheidet, dass sie ein ferrocitrathaltiges Präparat liefert.

Bei dieser Lage der Dinge dürfte es doch nicht ganz überflüssig sein, das Chininum ferrocitricum auch auf seinen Gehalt an Ferrocitrat zu prüfen. Dass überhaupt Ferrocitrat vorhanden, wird man ja ganz einfach durch Zusatz von Ferridcyankalium zu der mässig verdünnten, also etwa weingelb gefärbten wässerigen Lösung des Präparates erkennen, welche dann eine intensive Blaufärbung erfahren wird. Der Intensitätsgrad dieser Färbung kann aber auch ganz gut als Maassstab für die Anwesenheit der richtigen Menge von Ferrocitrat benutzt werden, wobei zu bemerken ist, dass die beabsichtigte Reaction besser eintritt, wenn man vorher mit einem Tropfen Salzsäure ansäuert. In diesem Falle liefert ein genau nach Vorschrift der Pharmakopöe dargestelltes Eisenchinincitrat mit 50000 Theilen Wasser eine Lösung, von welcher 10 ccm durch einen Tropfen 10procentiger Ferridcyankaliumlösung innerhalb einer Minute

deutlich blau gefärbt werden, während eine solche Färbung unter sonst gleichen Zeit- und Mengenverhältnissen durch Ferrocyankalium noch bei einer Verdünnung von 1 : 100000 eintritt.

Auch die Gesammtmenge des vorhandenen Eisens könnte man gegebenen Falles kennen wollen, obgleich keine der acht Pharmakopöen, in welchem sich das Eisenchinincitrat überhaupt findet, hierauf Rücksicht genommen hat. Zu diesem Ende wird es genügen, eine kleine gewogene Menge des Präparates im tarirten Tiegel bis zur Zerstörung der organischen Substanz zu erhitzen, den Rückstand mit etwas Salpetersäure zu befeuchten und abermals zum Glühen zu erhitzen, wo dann das hinterbleibende Eisenoxyd ungefähr 65 Procent vom Gewichte des verwendeten Eisenchinincitrats betragen wird.

Hat man das Präparat nicht selbst und sorgfältig hergestellt, so wird man jedoch gut daran thun, bei seiner Prüfung auch noch auf einige andere Umstände Rücksicht zu nehmen.

Das Chininhydrat, welches zu seiner Bereitung dient, soll aus Chininsulfat durch Natronlauge frisch gefällt sein. Ist von letzterer ein erheblicher Ueberschuss zugesetzt und das Chininhydrat vor seiner Verwendung nicht genügend ausgewaschen worden, so wird der Glührückstand Kaliumcarbonat enthalten, also alkalisch reagiren, und wenn zwar die richtige Natronmenge verwendet, aber unvollständig ausgewaschen wurde, so wird sich ein Gehalt an Natriumsulfat in der Lösung des Eisenchinincitrats durch Baryumsalz auffinden lassen. Ein einigermaassen genügend gewaschenes Chininhydrat liefert ein Eisenchinincitrat, welches sich in der Menge von 0,1 g in 4 ccm Wasser gelöst mit 4 Tropfen Baryumnitratlösung innerhalb 5 Minuten nicht trübt.

Allein noch eine weitere Möglichkeit bleibt zu berücksichtigen. Die grösseren deutschen Chemikalienhandlungen führen die Eisenchinincitrate der verschiedensten Pharmakopöen, darunter auch dasjenige der englischen, welches, wie oben bemerkt, unter Hinzufügung von Ammoniak bereitet wird und eigentlich ein Ferrum citricum ammoniatum cum Chinino darstellt. Um sich zu überzeugen, dass keine Verwechselung mit diesem englischen Chininum ferrocitricum oder etwa gar mit dem sehr ähnlich aussehenden einfachen Ferrum citricum ammoniatum vorliegt, wird man gut daran thun, eine Probe mit Kalilauge zu erwärmen und zu beobachten, ob hierbei keine Ammoniakentwicklung eintritt.

Endlich mag noch darauf hingewiesen sein, dass man ähnlich wie den Gehalt an Ferro- und Ferricitrat, so auch wenigstens annähernd ermitteln kann, ob die richtige Chininmenge vorhanden ist, indem man die Verdünnungsgrenze sucht, bei welcher gerade noch eine bestimmte Reaction eintritt. Da zeigt sich denn, dass in 10 ccm einer Lösung von 1 Theil unseres Eisenchinincitrats in 15000 Theilen Wasser bei richtigem Chiningehalte nach Zusatz von 10 Tropfen der volumetrischen Jodlösung innerhalb 5 Minuten eine hinlänglich starke Ausscheidung stattfindet, um die in einem gewöhnlichen Reagircylinder im reflectirten Licht auf dunkelm Hintergrunde betrachtete Flüssigkeit gerade noch deutlich getrübt erscheinen zu lassen.

Wollte man sich schliesslich der Abwesenheit einer übrigens erst einmal beobachteten Verunreinigung mit Kupfer versichern, so würde das Einstellen einer blanken Eisenklinge in die mit Salzsäure angesäuerte zehnprocentige wässerige Lösung des Eisenchinincitrats das einfachste Mittel dazu sein.

Ueber Vinum Condurango.

Von G. Vulpius.

Zu denjenigen vielgebrauchten Arzneimitteln, bezüglich derer man sich in Handbüchern und Pharmakopöe-Supplementen vergebens nach Auskunft umsieht, gehört auch der Condurangowein, und damit mag es denn wohl zusammenhängen, dass Fragen nach Vorschriften hierzu so häufig in dem Fragekasten der pharmaceutischen Fachblätter auftauchen.

Aus der grossen Verschiedenheit in der Art der auf solche Fragen bis jetzt erfolgten Auskunftsertheilung geht deutlich genug hervor, dass unter dem Namen „Vinum Condurango" zur Zeit die heterogensten Präparate dispensirt werden. Dass ein solcher Zustand nicht wünschenswerth ist, dürfte keinem Zweifel unterliegen. Es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass in nicht ferner Zeit sich eine Pharmakopöe-Commission dieses Gegenstandes annehmen wird, sei es nun die seitherige des deutschen Apotheker-Vereins oder die gegenwärtig in der Geburt begriffene amtliche permanente Reichspharmakopöe-Commission.

Wenngleich die Erwartung, in der vor 15 Jahren eingeführten Condurangorinde das längst ersehnte Specificum gegen Krebs gewonnen zu haben, sich nicht bestätigte, so hat doch die Heilkunde die-

ses Mittel als gutes Stomachicum schätzen gelernt und dementsprechend nach einer passenden, dem Verderben nicht ausgesetzten und daher zum fortgesetzten Gebrauch geeigneten Form für dasselbe sich umgesehen, und ist dabei unter allmählichem Verlassen des nach vorausgegangener 24stündiger Maceration bereiteten, ursprünglich allein im Gebrauch gewesenen Decoctes neuerdings bei dem nicht besonders unangenehm schmeckenden Condurangowein angelangt, welcher sich zusehends einbürgert.

Die bisher veröffentlichten Vorschriften zu dessen Herstellung sind zweierlei Art: Entweder wird die zerkleinerte Rinde einfach mit einem süssen, schweren Weine durch Maceration erschöpft, oder es wird ein Extract bereitet und dieses in dem Weine gelöst.

Die Präparate der ersteren Gattung sind unter sich wieder von verschiedenem Gehalte. Bald soll die Rinde mit 5, bald mit 10 Theilen Wein macerirt werden, und als geeigneter Wein wird bald Malaga, bald Xeres oder Acheia vorgeschrieben. Die Dauer des Ausziehens wird wohl allgemein auf 8 Tage bestimmt. Der so bereitete Condurangowein besitzt das eigenthümliche Aroma der Rinde in ausgesprochener Weise, schmeckt nicht unangenehm, wenig bitter und wenig adstringirend, während seine Farbe nur, wenn im Verhältniss von 1 : 5 angesetzt wurde, merklich dunkler ist, als diejenige des zur Extraction verwendeten Weines. Bei Benutzung des übrigens immer mehr durch die sogenannte goldrothe Sorte verdrängten dunkeln Malaga ist natürlich von einem Farbenunterschiede überhaupt nicht die Rede.

Der auf diese Art bereitete Condurangowein liefert, abgesehen von dem eigenen Gehalt des zur Extraction benutzten Weines an festen Stoffen, beim Eintrocknen auf dem Dampfbade bis zur Gewichtsconstanz unter Verwendung von 10 g des Präparates und einer tellerförmigen Abdampfschale einen Rückstand von 1,5 Procent, wenn mit 10 Theilen, und einen solchen von 2,5 Procent, wenn mit 5 Theilen Wein extrahirt wurde. Hierzu kommen dann selbstverständlich und wie schon bemerkt, noch verschiedene Procente Weinextract, welche aber an diesen Zahlen schon in Abzug gebracht und für den Zweck dieser Mittheilung ohne jede Bedeutung sind.

Völlig verschieden wird nach dem zweiten Verfahren zu Werke gegangen. Man macerirt 1 Theil grob gepulverter Condurangorinde während 24 Stunden mit 4 Theilen Wasser und presst dann die Flüssigkeit ab. Der Rückstand wird nunmehr mit 4 Theilen Wasser eine

Stunde lang über freiem Feuer gekocht, nach dem Erkalten colirt und gepresst. Jetzt macerirt man den Rückstand mit 2 Theilen Spiritus 48 Stunden hindurch, sucht auch diesen Auszug durch Pressen möglichst vollständig zu gewinnen und filtrirt die Colatur, um schliesslich vom Filtrat den Weingeist abzudestilliren, den Destillationsrückstand mit den inzwischen durch Absetzenlassen geklärten wässerigen Auszügen zu vereinigen und zur Extractconsistenz abzudampfen. Das so gewonnene Extract wird in 1 Theil Malaga gelöst und die Lösung nach dem Absetzen filtrirt. An Extract erhielt ich $^1/_{10}$ der in Arbeit genommenen Rinde und der daraus bereitete fertige Condurangowein hinterlässt, wieder ohne Hinzurechnung des eigenen Extractgehaltes des Malaga, beim Abdampfen in der oben bezeichneten Weise, etwa 8 Procent extractartigen Rückstand. Er ist von dunkelbrauner Farbe, schmeckt stark zusammenziehend, ziemlich unangenehm, und sit venia verbo, stark nach der Bereitung. Von dem eigenthümlichen Aroma der Condurangorinde ist an diesem Präparate kaum noch etwas zu erkennen.

Woher diese letztere Vorschrift ursprünglich stammt, ist mir nicht bekannt, doch weiss ich, da dieselbe schon vor Jahren in Strassburg im Gebrauch war, und dieses zusammengehalten mit dem Charakter der Vorschrift selbst, scheint auf französischen Ursprung hinzudeuten, wenngleich die französische Pharmakopöe von der Condurangorinde gar keine Notiz genommen hat, wie denn überhaupt die deutsche Pharmakopöe die einzige europäische ist, in welcher dieses Heilmittel Aufnahme fand.

Für die Wahl zwischen beiden Vorschriften wird natürlich in erster Reihe die ärztliche Erfahrung am Kranken entscheidend sein müssen, doch möge es gestattet sein, vom pharmaceutischen Standpunkte aus eine Vergleichung zu ziehen.

Es gilt heute als eine Hauptregel der pharmaceutischen Technik, bei Herstellung von Zubereitungen aus Pflanzenstoffen höhere Temperaturen nicht mehr zu benutzen, als unbedingt erforderlich ist, ganz besonders aber die gleichzeitige Einwirkung von Hitze und Luft möglichst zu vermeiden, und vorab hat man auf Abkochungen über freiem Feuer, wie eine solche in dieser zweiten Bereitungsweise vorkommt, wenigstens bei uns in Deutschland längst verzichtet. Wenn es daher auch auf der einen Seite den Anschein hat, als ob durch das successive Ausziehen bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Flüssigkeiten eine vorzügliche Erschöpfung der

Rinde und eine bedeutende Concentration ihrer wirksamen Substanz erzielt werde, so darf man doch nicht übersehen, dass das erstrebte Resultat wieder theilweise in Frage gestellt wird durch die Veränderungen, welche die wirksamen Stoffe durch die ihnen zugemuthete Behandlung wahrscheinlich erleiden dürften. Dass die Extraction, wie sie nach der zweiten Vorschrift betrieben wird, auch quantitativ nicht das erwartete Resultat liefert, scheint auch gegen ihre Zweckmässigkeit zu sprechen. Da zur Herstellung von 10 Theilen Condurangowein nach ihr 10 Theile Condurangorinde erforderlich sind, so müsste das fertige Präparat doch eigentlich mindestens 10 mal so viel Extractrückstand liefern, als ein durch kalte Maceration von 10 Theilen Rinde mit 100 Theilen Wein bereiteter Condurangowein. Dieses ist aber, wie aus obenstehenden Zahlen hervorgeht, durchaus nicht der Fall, sondern der concentrirte Condurangowein, wie er der Einfachheit wegen bezeichnet werden soll, enthält kaum die sechsfache Extractmenge des einfachen. Der Schluss, dass also eine bessere Ausziehung der Rinde oder wenigstens ein verhältnissmässig gehaltreicheres Endproduct bei der einfachen Maceration mit 10 Theilen Wein erreicht werde, ist deshalb so nahe liegend, dass man ihn kaum ablehnen kann. Alle bisherigen Angaben in der Litteratur der Condurangorinde stimmen darin überein, dass alle wesentlichen wirksamen Bestandtheile der letzteren bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünnten Weingeist entzogen werden können, und dass z. B. das Condurangin, dessen wahrscheinlicke Identität mit dem glykosidischen Vincetoxin ich bei früherer Gelegenheit dargethan habe, aus seiner kalt bereiteten wässerigen Lösung beim Erwärmen geradezu wieder ausgefällt wird, ist längst bekannt. Damit mag es denn auch zusammenhängen, dass der fertige concentrirte Condurangowein, welcher so mannigfache von Erhitzung begleitete Proceduren durchzumachen hatte, einen so fremdartigen Geruch und Geschmack angenommen hat. Auch verbleibt bei der den Schluss der Bereitung bildenden Filtration der weinigen Extractlösung ein nicht ganz unerheblicher Theil ungelöster Substanz auf dem Filter, ein deutlicher Beweis stattgefundener Veränderung.

Was sich allenfalls für dieses sonst ziemlich unvollkommene und hässlich schmeckende Präparat geltend machen liesse, wäre der Umstand, dass man bei seiner Anwendung nur eine relativ geringe Menge Wein, welcher ja in einem gegebenen Falle contraindicirt sein kann, mit einzugeben braucht. Abgesehen von diesem einzelnen

Falle, für den es übrigens ein ganz gutes Auskunftsmittel in der directen Verordnung von Extractum Condurango giebt, welches man ja doch zur Bereitung des concentrirten Weines herzustellen gezwungen ist, möchte ich ganz entschieden die Darstellung von Vinum Condurango durch achttägige Maceration der grob gepulverten oder sehr fein geschnittenen Rinde mit 10 Theilen Xereswein, Auspressen und Filtration der Colatur befürworten.

Man erhält so nicht nur ein relativ wohlschmeckendes und rationelles Präparat, sondern erzielt auch eine erwünschte Uebereinstimmung mit den anderen medicamentösen Weinen der Pharmakopöe, welche, wie z. B. Vinum Colchici und Vinum Ipecacuanhae, in genau gleicher Weise bereitet werden. Keinesfalls würde der Name Vinum Condurango für jene concentrirte weinige Extractlösung passen, welche man, wenn sie in der That durchaus unentbehrlich sein sollte, als das bezeichnen möge, was sie in Wirklichkeit ist, nämlich als Condurango-Fluidextract, denn nach heutigem pharmakopöischen Sprachgebrauch sind nun einmal die Vina medicamentosa keine concentrirten, sondern, wenn überhaupt, dann relativ schwache, weinige Pflanzenauszüge, während die Fluidextracte der amerikanischen Pharmakopöe, welche ja neuerdings und obgleich unsere Pharmakopöe sie nicht kennt, auch in Deutschland vielfach verordnet werden, wenn auch nicht ganz in der Bereitungsweise, so doch im Concentrationsgrade völlig mit dem oben besprochenen concentrirten sog. Condurangowein übereinstimmen, da hier wie dort ein Theil des fertigen Präparates einem Theil der dazu verwendeten pflanzlichen Droge entspricht.

Ueber das Hydrastin.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Ernst Schmidt.

Gelegentlich der Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Berlin erlaubte ich mir in der Sitzung der Section Pharmacie einige Mittheilungen zu machen über verschiedene Untersuchungen, welche ich im letzten Jahre im Laboratorium des hiesigen pharm. chem. Instituts habe ausführen lassen. Im Anschluss an meine Untersuchungen über das Berberin theilte ich auch Einiges über das mit dem Berberin gemeinsam in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* vorkommende Hydrastin mit, mit dessen Studium Herr F. Wilhelm

seit einiger Zeit beschäftigt ist. Ich berichtete damals über die leichte Darstellbarkeit dieser Base, das ausgezeichnete Krystallisationsvermögen, sowie die grosse Reactionsfähigkeit desselben, und machte ferner Mittheilungen über die Salze dieses Alkaloïds, die Verbindung desselben mit Jodäthyl, das Verhalten gegen Oxydationsmittel etc. Diese in dem Tageblatte der Naturforscherversammlung befindlichen Notizen haben Herrn M. Freund und W. Will veranlasst, in dem letzten Hefte der Berichte der Deutsch. chem. Ges. einige den gleichen Gegenstand betreffende Beobachtungen zu veröffentlichen. Um die seit geraumer Zeit, unter Anwendung von viel Roh- und Reinmaterial begonnenen Arbeiten mit Ruhe weiter führen zu können, erlaube ich mir die Richtung, in welcher Herr Wilhelm bisher thätig gewesen ist, zur Ergänzung jener Notizen, näher anzugeben. Die zahlreichen Analysen, welche von dem Hydrastin ausgeführt wurden, stehen nicht im Widerspruch mit der von Mahla aufgestellten Formel $C^{22}H^{23}NO^{6}$, d. h. Narcotin minus 1 Atom Sauerstoff. Zur weiteren Bestätigung wurde das Gold- und Platindoppelsalz, das pikrinsaure Salz und die leicht zu gewinnende Verbindung mit Jodäthyl mehrfach analysirt. Aus letzterer Verbindung ist sodann das Chlorid und andere gut charakterisirte Abkömmlinge gewonnen worden. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat resultirte, ebenso wie aus dem Berberin, Hemipinsäure; bei der Oxydation aus saurer Lösung Opiansäure. Bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure wurde Opiansäure und eine neue Base erhalten, deren gut krystallisirendes Platinsalz 24,55 Proc. Pt enthielt. Die gleiche oder eine ähnliche Base scheint beim Kochen des Hydrastins mit Salzsäure und Platinchlorid gebildet zu werden. Durch Reduction durch Zinn und Salzsäure wird das prächtig krystallisirende Hydrochlorat einer neuen Base gebildet, von der es vorläufig dahingestellt sein mag, ob sie als ein Hydrohydrastin (nach Power, Archiv d. Pharm. 1884) anzusprechen ist.

Marburg, den 14. Novbr. 1886.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Vorlesungsthermometer. — Eins der dringendsten Bedürfnisse des naturwissenschaftlichen Experimentalunterrichts ist ein einfaches Thermometer, dessen Angaben bis auf 8 m Entfernung gelesen werden können. Vergrössert man bei einem Quecksilberthermometer die Abmessungen, so ist das-

selbe trotzdem nicht recht brauchbar, weil der Faden in Folge der Lichtreflexion nur bei bestimmter Beleuchtung und auch dann nur aus einer bestimmten Richtung auf weitere Entfernungen gut zu sehen ist. F. C. G. Müller hat deshalb an Stelle des Quecksilber concentrirte Schwefelsäure, welche durch Zusatz von Zucker geschwärzt ist, als thermometrische Flüssigkeit genommen. Dieselbe dehnt sich regelmässig aus, gestattet der Scala einen ausreichenden Umfang zu geben und hat vor dem Quecksilber den Vorzug eines $3^1/_2$ mal grösseren Ausdehnungscoëfficienten. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2175.*)

Diamidohydrochinon, welches bis jetzt noch nicht dargestellt war, erhielten R. Nietzki und J. Preusser als salzsaures Salz in Gestalt farbloser Nadeln, indem Dinitrohydrochinon oder das Diacetylderivat desselben, welches bei der Reduction die Acetylgruppen vollständig abspaltet, in ein erwärmtes Gemisch von Zinnchlorür, Salzsäure und Zinn eingetragen, und nach vollständiger Reduction die entstandene Lösung mit Salzsäuregas gesättigt wurde. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure wurde es vollständig rein erhalten, entsprechend der Formel $C^6H^2(OH)^2(NH^2)^2 . 2HCl$. Die daraus in Freiheit gesetzte Base färbt sich an der Luft durch Oxydation schnell dunkelbraun. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2247.*)

Eine neue vom Santonin abstammende Säure, die Isophotosantonsäure, entdeckten S. Cannizzaro und G. Fabriz. Sie ist der Photosantonsäure $C^{15}H^{22}O^5$ isomer, bildet sich neben dieser bei der Einwirkung des Lichts auf eine Lösung des Santonins in Essigsäure. Hierbei entstehen ausserdem auch zwei Acetylderivate derselben, die Mono- und die Biacetylverbindung. Die Isophotosantonsäure wurde in folgender Weise isolirt: 1 kg Santonin wurde in 52 l Essigsäure gelöst und mehrere Monate lang dem Lichte ausgesetzt, dann wurde ungefähr $^1/_9$ der Essigsäure bei vermindertem Drucke abgedunstet; im Rückstande krystallisirte Photosantonsäure aus, die durch ein Leinwandfilter getrennt wurde. Das saure Filtrat enthält die Isophotosantonsäure neben einer geringeren Menge Photosantonsäure. Die Trennung beruht auf der Löslichkeit der letzteren in einer Sodalösung. Man übersättigt also mit Natriumcarbonat und schüttelt dann mit Aether aus. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt ein gefärbter Rückstand, aus welchem sich die Isophotosantonsäure nach einiger Zeit krystallinisch abscheidet und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Bei der aus der sauren Flüssigkeit abgeschiedenen Photosantonsäure finden sich zwei neutrale Substanzen beigemischt, welche ungelöst zurückbleiben, wenn man die Photosantonsäure in Natriumcarbonat auflöst; es sind die beiden oben erwähnten Acetylverbindungen.

Die Isophotosantonsäure ist in Wasser wenig löslich, ziemlich in Aether und leicht in Alkohol. Bei 100° getrocknet, geht sie in das Anhydrid $C^{15}H^{20}O^4$ über; sie ist nur einbasisch, während die isomere Photosantonsäure zweibasisch ist. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2260.*)

Eine Carbonsäure des Kreosols erhielt H. Wende, indem er in aus Buchenholzkreosot fraktionirtes Kreosol auf je 50 g unter beständigem Durchleiten eines trocknen Kohlensäurestromes nach und nach 4 g Natrium eintrug. Das erkaltete Product wurde mit Salzäure übersättigt, das hierbei in Gestalt eines dunkel gefärbten Oeles ausgeschiedene Gemenge von Kreosol und der gebildeten Kreosolcarbonsäure in Aether gelöst und der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Sodalösung die Säure entzogen, welche daraus durch Salzsäure als erstarrendes Oel abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Chloroform und Benzol gereinigt wurde. Die Kreosolcarbonsäure $C^9H^{10}O^4$ krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, die bei 180—182° schmelzen, ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Petroleumäther. Sie sublimirt unzersetzt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2324.*

Einige milchsaure Salze stellte H. Meyer dar.

Milchsaures Baryum. Durch Kochen von Gährungsmilchsäure mit Baryumcarbonat, Filtriren und Einengen erhält man eine neutral reagirende, syrupähnliche Flüssigkeit, welche für unkrystallisirbar galt. Wie M. fand, beginnen nach längerem, mitunter erst wochenlangem Stehen Krystallisationscentren sich zu bilden, welche rasch wachsen, bis die ganze Syrupmasse in eine blumenkohlartige Krystalldruse emporgewachsen ist. Das lufttrockne Salz entspricht der Formel $Ba(C^3H^5O^3)^2 + 4H^2O$; drei Moleküle Wasser lassen sich durch längeres Trocknen über Schwefelsäure entfernen, das letzte jedoch nicht.

Milchsaures Aluminium. Fällt man eine wässerige Lösung von milchsaurem Baryum mit Aluminiumsulfat genau aus, so scheiden sich aus dem sauer reagirenden Filtrat beim Einengen harte krystallinische Krusten aus; bei langsamen Verdunsten der alkoholischen, mit etwas Aether versetzten Lösung bilden sich tricline Octaëder. $Al^2(C^3H^5O^3)^6$ ist sehr beständig und frei von Krystallwasser.

Milchsaures Natriumaluminium. Versetzt man eine Lösung von milchsaurem Aluminium mit Natronlauge bis zur neutralen Reaction, so krystallisirt aus der eingeengten Flüssigkeit das Doppelsalz $Al^2(C^3H^5O^3)^3$ $(C^3H^4NaO^3)^3$ mit 5 Mol. H^2O, von denen 4 Mol. beim Erhitzen auf 100° abgegeben werden. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2454.*)

Ueber salpetrigsaure Doppelsalze des Cäsiums und Rubidiums. — Th. Rosenbladt stellte sehr interessante Verbindungen des salpetrigsauren Cobalts mit salpetrigsaurem Cäsium und salpetrigsaurem Rubidium dar. Diese Salze erhält man aus jeder Cäsium- oder Rubidiumverbindung auf folgende Weise: Gleiche Theile Cobaltnitrats und Natriumacetats werden in 15 Theilen Wasser gelöst, gekocht, filtrirt und nach dem Abkühlen mit 20 Proc. Essigsäure versetzt. Dann wird eine conc. Lösung von Natriumnitrit zugeträufelt, bis die Flüssigkeit eine orange Färbung angenommen hat, worauf dieselbe nach einiger Zeit wieder filtrirt wird. Einen Theil der Flüssigkeit versetzt man unter Durchschütteln mit einer Cäsiumsalzlösung, einen anderen Theil mit einer Rubidiumsalzlösung. Die Gemische trüben sich und nach einiger Zeit erhält man Niederschläge der Doppelsalze des Cäsiums resp. Rubidiums von der Formel:

$$3\,CsNO^2 + Co(NO^2)^3 + H^2O \text{ und } 3\,RbNO^2 + Co(NO^2)^3 + H^2O.$$

Die Cobaltlösung muss im Ueberschuss vorhanden sein. Die Doppelsalze haben eine citronengelbe Farbe und sind krystallinisch. Das Cäsiumsalz löst sich in 20100, das Rubidiumsalz in 19800 Theilen Wasser von 17°. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2531.*)

Ueber die Oxyde des Goldes berichtet Gerh. Krüss. Die Kenntnisse über dieses Element sind noch recht unzulängliche; seit der Mitte unseres Jahrhunderts haben nur wenige Arbeiten eingehendere Mittheilungen über Goldverbindungen gebracht. In Gmelin-Kraut's Lehrbuche der anorganischen Chemie werden als Oxyde des Goldes aufgeführt: das Goldoxydul Au^2O, das Goldoxydoxydul Au^2O^2, ein purpurnes Goldoxyd von unbekannter Zusammensetzung, das Goldoxyd Au^2O^3, das Goldhyperoxyd Au^2O^4 und die Goldsäure Au^2O^5. Verf. wiederholte nun die verschiedenen Methoden und Versuche, nach denen die obigen Oxyde erhalten sein sollten, kam aber zu dem Resultate, dass die Existenz des purpurnen Goldoxydes, des Goldhyperoxydes und der Goldsäure nicht nachzuweisen ist, dass vielmehr einstweilen dem Golde nur drei Oxydationsstufen zuzuscheiben sind: das Aurooxyd Au^2O, Auroaurioxyd Au^2O^2 und das Aurioxyd Au^2O^3. Es verhält sich demnach das Gold in Bezug auf seine Oxydationsstufen auch so, wie es seine Stellung im periodischen System zwischen den Elementen Quecksilber und Platin verlangt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2541.*)

Zur Kenntniss der Halogenüberträger. — C. Willgerodt hat in sehr ausgedehnten Versuchen sich damit beschäftigt, die halogenübertragenden Eigenschaften von Substanzen festzustellen. Abgewogene Mengen derselben wurden in 50 oder 100 g Benzol eingeführt und in dieses längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur und meist im zerstreuten Tageslichte Chlor eingeleitet. Halogenüberträger werden daran leicht erkannt, dass sich in ihrer Gegenwart während der ganzen Dauer des Versuches Salzsäure entwickelt. Aus Willgerodt's Arbeiten ergiebt sich hinsichtlich der substituirenden Halogenüberträger:

1) Alle Elemente, die nur ein Mono-, Mono- und Di- oder auch nur ein Dihaloïd zu bilden vermögen, sind keine substituirenden Halogenüberträger. 2) Halogenübertragende Elemente sind im Stande, entweder Tri-, Tetra- oder Pentahaloïde zu erzeugen; aber nicht alle Verbindungen dieser Haloïdstufen sind Halogenüberträger. Die Uebertragungsfähigkeit eines Körpers wird nicht allein durch die Haloïdstufe, sondern auch noch durch die Beweglichkeit der Halogen-Atome in der Verbindung bedingt.

Nach den natürlichen Gruppen des periodischen Systems betrachtet, ergiebt sich Folgendes:

1) Die Haloïde der ersten Gruppe, der Alkalien, des Ag und Cu sind keine Halogenüberträger; ebensowenig die Elemente der zweiten natürlichen Gruppe, der alkalischen Erden, der Mg-, Zn-Gruppe und des Hg.

2) Von den Elementen der dritten Gruppe des periodischen Systems scheint Bor mit dem kleinsten Atomgewichte kein Ueberträger zu sein; Al mit dem Atomgewicht 27 ist schon ein vorzüglicher und Tl mit dem Atomgewicht 204 ein ganz brillanter Halogenüberträger.

3) Auch die Elemente der vierten Gruppe mit den niedrigsten Atomgewichten C und Si scheinen keine Halogenüberträger zu sein, wohingegen Zinn mit 117 ein sehr guter ist.

4) Von den Elementen der fünften natürlichen Gruppe sind N, P, As mit den Atomgewichten 14, 31, 75 keine Halogenüberträger, Sb = 120 ein vorzüglicher; auch Bi ist Halogenüberträger, wie Verf. constatiren konnte.

5) Von den Elementen der sechsten Gruppe ist der Schwefel das erste übertragende, weit energischer wirkt das Te; weshalb das dazwischen liegende Selen wenig oder nicht überträgt, ist noch nicht erforscht.

6) Von den bis siebenwerthigen Elementen der siebenten Gruppe ist nur das Jod mit dem höchsten Atomgewichte ein wirksamer Ueberträger.

7) Das in eine achte Gruppe gestellte Eisen = 56 ist ein vorzüglicher Ueberträger. (*Journ. prakt. Chem. 34, 264.*)

Ueber das vierte Monobromphenol. — F. Fittica hält die Existenz eines vierten Monobromphenols aufrecht, während bekanntlich die Kekulé'sche Benzolformel nur drei Monobromphenole denkbar erscheinen lässt. Gleichzeitig will er ein zweites Monobrombenzol erhalten haben, während der Theorie gemäss nur ein Monobrombenzol denkbar ist. Fittica kämpft schon seit Jahren gegen die Kekulé'sche Formel, die allerdings fallen müsste, wenn es ihm gelingen sollte, die Existenz des vierten Monobromphenols und des zweiten Monobrombenzols **unzweifelhaft** zu erweisen. Dies ist jedoch bis jetzt nicht der Fall und sei deshalb hier nur im Vorbeigehen der Sache Erwähnung gethan. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2632.*)

Cadaverin. — A. Ladenburg führt den Beweis, dass die von Brieger aus Leichen isolirte und mit dem Namen Cadaverin belegte Base der Formel $C^5H^{14}N^2$ identisch ist mit dem von ihm dargestellten Pentamethylendiamin. Es gelang auch Ladenburg, das Cadaverin, welches ihm von Brieger überlassen war, in Piperidin überzuführen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2587.*)

Synthese der activen Coniine. — Aus der betreffenden Mittheilung von A. Ladenburg (vergl. dies Archiv 224, 689) sei hier noch erwähnt, dass das rechtsdrehende α-Propylpiperidin mit dem Coniin vollständig identisch

ist, sowohl in chemischer, wie physikalischer Hinsicht, als auch in seiner physiologischen Wirkung. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2578.*)

Rhodiumammoniakverbindungen. — S. M. Jörgensen bringt weitere Mittheilungen zu diesem Kapitel und beschreibt speciell eine Reihe interessanter Roseorhodium-, Nitratopurpureorhodium- und Xanthorhodiumsalze; jedoch müssen etwaige Interessenten unter unseren Lesern auf die Originalabhandlung verwiesen werden. (*Journ. prakt. Chem. 34, 394.*)

Die nichtsauren Bestandtheile des Bienenwachses. — Nach der Untersuchung von Brodie soll das Myricin des Bienenwachses hauptsächlich aus dem Palmitinsäureester des Myricylalkohols bestehen. Fr. Schwalb hat nun aber eine gründliche Untersuchung dieses nichtsauren Antheils des Bienenwachses vorgenommen und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gekommen:

1) Das Bienenwachs enthält ausser höheren Fettsäuren und Alkoholen auch noch Kohlenwasserstoffe, von denen zwei mit dem Schmelzpunkte 60,5 und 68° vom Verf. isolirt wurden; dieselben sind allem Anschein nach identisch mit den von Krafft dargestellten Normalheptacosan $C^{27}H^{56}$ und Normalhentriacontan $C^{31}H^{64}$.

2) Der höchst schmelzende Alkohol des Bienenwachses hat die Formel $C^{31}H^{64}O$ und nicht $C^{30}H^{62}O$, wie Brodie angiebt, welche letztere Formel vielmehr dem Alkohol im Carnaubawachs zukommt.

3) Ausser dem Myricylalkohol ist in dem Bienenwachse noch Cerylalkohol von der Formel $C^{27}H^{56}O$ und ein dritter Alkohol von der Formel $C^{25}H^{52}O$ enthalten. (*Liebigs Ann. Chem. 235, 106.*)

Pseudomorphin. — O. Hesse gab für das Pseudomorphin früher die Formel $C^{17}H^{17}NO^{3}$ an. Er hat sich jedoch jetzt überzeugt, dass die von anderer Seite aufgestellte Formel $C^{17}H^{18}NO^{3}.C^{17}H^{18}NO^{3}$ die richtige ist. Es wurde salzsaures Morphin $C^{17}H^{19}NO^{3}, HCl + 3H^{2}O$ in der 40fachen Menge kalten Wassers gelöst, in diese Lösung unter Umrühren conc. Kalilauge (2 Mol. KOH) eingetragen und dann sogleich 1 Mol. Kaliumferricyanid (in wässeriger Lösung 1 : 10). Die Abscheidung von Pseudomorphin erfolgte sofort; 1,287 g salzsaures Morphin gaben 0,8636 g wasserfreies Pseudomorphin = 88,4 Proc., während die Theorie nach der Reaction:

$$2C^{17}H^{19}NO^{3} + 2KOH + K^{6}(FeCy^{6})^{2} = (C^{17}H^{18}NO^{3})^{2} + 2H^{2}O + 2K^{4}FeCy^{6}$$

99,6 Proc. verlangt, dagegen nach der Reaction:

$$2C^{17}H^{19}NO^{3} + 2KOH + K^{6}(FeCy^{6})^{2} = C^{17}H^{17}NO^{3} + C^{17}H^{19}NO^{3} + 2H^{2}O + 2K^{4}FeCy^{6}$$

nur 49,65 Proc. (*Liebigs Ann. Chem. 235, 229.*)

Leichte Gewinnung organischer Fluorverbindungen. — Ueber organische Verbindungen des Fluors war man bisher fast ohne jede Kenntniss, da es sehr schwierig war, zu solchen Verbindungen zu gelangen. Wie O. Wallach nun gefunden hat, geben die Diazoamidoverbindungen beim Zusammenbringen mit wässeriger Fluorwasserstoffsäure so reichlich Fluorverbindungen, dass es ein leichtes ist, sich auf diesem Wege z. B. die fluorirten Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe zu verschaffen. Wallach stellte auf diese Weise z. B. Fluorbenzol $C^{6}H^{5}Fl$ dar durch Einwirkung von wässeriger HFl auf Benzoldiazopiperidid:

$$C^{6}H^{5}N = N - NC^{5}H^{10} + 2HFl = C^{6}H^{5}Fl + N^{2} + NHC^{5}H^{10}.HFl.$$

Das Fluorbenzol ist sehr flüchtig, muss bei guter Abkühlung aufgefangen werden und siedet bei 84—85°. Auf analoge Weise wurden noch verschiedene andere fluorirte Kohlenwasserstoffe gewonnen. (*Liebigs Ann. Chem. 235, 255.*)

Ueber die Verbindungen des Stickstoffs mit Gold berichtet F. Raschig. Wir kennen jetzt mit Sicherheit (siehe oben) drei verschiedene Oxyde des Goldes: $Au^{2}O$, AuO ($Au^{2}O^{2}$) und $Au^{2}O^{3}$; alle drei liefern mit

Ammoniak explosive Verbindungen, von denen die des Goldoxyds Au^2O^3 seit langer Zeit als Knallgold bekannt, die des Goldoxyduls Au^2O dargestellt, aber nicht untersucht, und die des Goldmonoxyds AuO bisher unbekannt war.

Goldoxydul. Versetzt man in Wasser vertheiltes Au^2O mit concentr. Ammoniak, so nimmt der blauschwarze Niederschlag sogleich eine tiefschwarze Farbe an, setzt sich schell zu Boden, zeigt schon nach einigen Stunden explosive Eigenschaften und hat nach 1—2 Tagen das Maximum an Ammoniak aufgenommen. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$3\,Au^2O + 4\,NH^3 = 2(N\,Au^3\,.\,NH^3) + 3\,H^2O.$$

Diese Verbindung des einwerthigen Goldes $N\,Au^3\,.\,NH^3$ ist also analog zusammengesetzt dem Jodstickstoff $NJ^3\,.\,NH^3$ und verliert wie dieses beim Behandeln mit Wasser ein Mol. Ammoniak. Es ist kein besonders gefährlicher Körper und wenn man es, in geringer Menge und in dünner Schicht auf Fliesspapier oder auf porösen Thonplatten ausgebreitet, mit einem heissen Draht berührt, so zersetzt es sich unter knisterndem Geräusch nur an den berührten Stellen, nicht durch seine ganze Masse hindurch.

Goldmonoxyd. Lässt man AuO mit starker Ammoniaklösung einige Tage stehen, so ist es in eine explosive Verbindung übergegangen nach der Gleichung: $3\,AuO + 2\,NH^3 = Au^3N^2 + 3\,H^2O$.

Diese Verbindung explodirt mit grosser Heftigkeit und hellem Knall, sobald sie im trockenen Zustande gerieben oder gar mit einem heissen Körper berührt wird.

Goldoxyd. Das Product der Einwirkung des Ammoniaks auf Goldoxyd und auf das ihm entsprechende Goldchlorid $AuCl^3$ ist das seit Jahrhunderten bekannte Knallgold. Dumas giebt dem Product aus Goldchlorid die Formel

$$(AuN + NH^3)^4 + (AuCl + 2\,NH^3)^2 + 9\,H^2O,$$

während er dem chlorfreien, aus Au^2O^3 entstehenden Körper die Zusammensetzung $(AuN + NH^3)^2 + 3\,H^2O$ zuschreibt. Raschig weist nun nach, dass letztere Formel für das Knallgold aus Au^2O^3 richtig ist, dass aber der Niederschlag welcher aus Goldchlorid entsteht, überhaupt keine chemische Verbindung ist, sondern ein Gemisch eines stickstoffhaltigen Chlorgoldderivates mit demselben Knallgold, welches aus Au^2O^3 entsteht. Es bildet sich besagtes Derivat nach der Formel:

$$AuCl^3 + 3\,NH^3 = \overset{III}{Au}\!\begin{smallmatrix} /\!\!/ NH \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix} + 2\,NH^4Cl,$$

es ist also Auriimidchlorid, während der Hauptbestandtheil entsteht nach der Gleichung:

$$AuCl^3 + 5\,NH^3 = AuN^2H^3 + 3\,NH^4Cl.$$

Bezüglich der Formel des Knallgoldes $2\,AuN^2H^3 + 3\,H^2O$ nimmt Raschig an, dass als einfachste Constitutionsformel der Verbindung AuN^2H^3 anzunehmen wäre:

$$\overset{III}{Au}\!\begin{smallmatrix} /\!\!/ NH \\ \diagdown NH^2 \end{smallmatrix},$$

wozu auch das intermediäre Product der Einwirkung von Ammoniak auf Goldchlorid $\overset{III}{Au}\!\begin{smallmatrix} /\!\!/ NH \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}$ sehr gut passen und durch weitere Einwirkung von Ammoniak in erstere übergehen würde:

$$\overset{III}{Au}\!\begin{smallmatrix} /\!\!/ HN \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix} + 2H^3N = Au\!\begin{smallmatrix} /\!\!/ NH \\ \diagdown NH^2 \end{smallmatrix} + NH^4Cl.$$

(*Liebigs Ann. Chem.* 235, 341.)

Die Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd studirte J. Zeisel. Beim Einleiten von Chlorgas in mit Eis gekühlten Crotonaldehyd bildet sich zunächst durch Addition Chlor, Dichlorbutyraldehyd, welches dann beim weiteren, zuletzt durch Erwärmen im Wasserbade unterstützten Einleiten von Chlor in Dichlorbutyrylchlorid übergeht:

$$C^4H^6Cl^2O + Cl^2 = C^4H^5Cl^3O + HCl.$$

Dasselbe ist eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit; mit Wasser setzt es sich langsam in Salzsäure und Dichlorbuttersäure um:

$$C^4H^5Cl^3O + H^2O = HCl + C^4H^6Cl^2O^2.$$

Die Dichlorbuttersäure lässt sich durch Aether ausschütteln; vom Wasser völlig befreit, erstarrt sie zu Krystallen, die bei 57—59° schmelzen. (*Monatsh. f. Chem. 7, 359.*)

Erstarrung des Fluorwasserstoffs, des Phosphor- und des Antimonwasserstoffs. — Wasserfreien Fluorwasserstoff stellte sich K. Olszewski dar durch Erhitzen von geschmolzenem Wasserstoffkaliumfluorid in einer Platinretorte und Verflüssigung in einer mit Kochsalz und Eis gekühlten Platinvorlage. Vollkommen wasserfreier Fluorwasserstoff greift das Glas nicht an. Da aber die kleinste Menge angezogener Feuchtigkeit ihm diese Eigenschaft verleiht, so überzog Verf. die zum Versuche dienende Glasröhre im Innern mit einer dünnen Paraffinschicht, welche ein Durchsehen noch erlaubte. Die Flüssigkeit erstarrte bei — 102,5° zu einer krystallinischen, durchscheinenden Masse, welche bei weiterer Erniedrigung der Temperatur weiss und undurchsichtig wurde.

Phosphorwasserstoff verflüssigte sich bei — 90°, in einer durch flüssiges Aethylen (— 102,5°) gekühlten Röhre mit grosser Leichtigkeit. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur des Aethylens durch Evacuiren beginnt PH^3 zu erstarren zu einer weissen, krystallinischen Masse, sobald die Temperatur bis — 133,5° herabgesetzt ist.

Antimonwasserstoff war bis jetzt noch nicht verflüssigt. Durch flüssiges Aethylen gekühlt, erstarrt SbH^3 zu einer weissen Schneemasse; erhöht man die Temperatur durch Hinzugiessen von Aether, so schmilzt der feste SbH^3 bei — 91,5° zu einer farblosen Flüssigkeit. (*Monatsh. f. Chem. 7, 371.*)

Mannit im Cambialsafte der Fichte oder Rothtanne konnte J. Kachler nachweisen; dasselbe zeigte sich durchaus identisch mit dem bekannten Mannit $C^6H^{14}O^6$. (*Monatsh. f. Chem. 7, 410.*)

Eine neue Reaction zur Nachweisung geringer Mengen Blausäure hat G. Vortmann aufgefunden, die viel empfindlicher als die Berlinerblaureaction und ebenso charakteristisch, wenn auch nicht so empfindlich, wie die Rhodanreaction ist. Diese von V. „Nitroprussidreaction“ genannte Reaction wird folgendermaassen angestellt: Man versetzt die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tropfen einer Kaliumnitritlösung, 2 — 4 Tropfen Eisenchloridlösung und soviel verdünnter Schwefelsäure, dass die gelbbraune Farbe des zuerst gebildeten basischen Eisenoxydsalzes eben in eine hellgelbe übergegangen ist. Man erhitzt nun bis zum Kochen, kühlt ab, versetzt zur Fällung des überschüssigen Eisens mit einigen Tropfen Ammoniak, filtrirt ab und prüft das Filtrat mit 1 — 2 Tropfen eines stark verdünnten farblosen Schwefelammoniums. War in der Flüssigkeit Blausäure vorhanden, so nimmt die Mischung nun sofort eine schön violette Färbung an, die nach einigen Minuten in Blau, dann in Grün und schliesslich in Gelb übergeht. Bei sehr geringer Menge von Blausäure entsteht nur eine bläulich-grüne Färbung, die bald in eine grünlich-gelbe übergeht. (*Monatsh. f. Chem. 7, 416.*)

Ueber die Anwendung des Natriumthiosulfats an Stelle des Schwefelwasserstoffes im Gange der qualitativen chemischen Analyse. Natriumthiosulfat wurde schon zu wiederholten Malen als Ersatzmittel für Schwefelwasserstoff empfohlen. G. Vortmann hat nunmehr einen vollständigen systematischen Gang der qual. Analyse ausgearbeitet, in welchem Schwefelwasserstoff ausgeschlossen resp. durch Natriumthiosulfat ersetzt worden ist. Die Recapitulirung — auch nur in kurzen Zügen — würde zu weit führen, es müssen Interessenten deshalb auf die Originalabhandlung verwiesen werden. (*Monatsh. f. Chem. 7, 418.*)

Guido Goldschmiedt setzte seine **Untersuchungen über das Papaverin** fort. Bei der Behandlung seiner Lösung in verdünnter Salzsäure mit

Zinn nimmt es 4 Atome Wasserstoff auf und geht in Tetrahydropapaverin $C^{20}H^{25}NO^4$ über. Es ist als Zinndoppelsalz in der Lösung vorhanden, das Zinn wird durch H^2S ausgefällt und aus dem Filtrat durch Krystallisation das salzsaure Salz der neuen Base erhalten. Das Chlorhydrat des Tetrahydropapaverins $C^{20}H^{25}NO^4 . HCl + 3H^2O$ bildet kleine, farblose Prismen, die an der Luft aber bald verwittern. Es schmeckt sehr bitter und schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 290°. (*Monatsh. f. Chem. 7, 485.*)

Ueber Leinölsäure berichtet Karl Peters. Bisher nahm man an, die Leinölsäure sei eine ungesättigte, eine basische Säure der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-4}O^2$ und zwar $C^{16}H^{28}O^2$. Peters versuchte nun, dieselbe durch Wasserstoffzufuhr in die gesättigte Säure des Kohlenstoffgehaltes, in Palmitinsäure $C^{16}H^{32}O^2$ überzuführen. Es zeigte sich jedoch, dass vorsichtig selbst bereitete Leinölsäure die Zusammensetzung $C^{18}H^{32}O^2$ zeigte und nicht $C^{16}H^{28}O^2$. Wurde dieselbe bezüglich der Einführung von Wasserstoff mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor behandelt, so ging sie in Stearinsäure $C^{18}H^{36}O^2$ über. (*Monatsh. f. Chem. 7, 552.*)

China bicolor. — O. Hesse hatte früher behauptet, dass die Rinde von China bicolor oder China Pitoya sich dadurch von der echten Chinarinde unterscheide, dass sie weder Chinin noch überhaupt ein Alkaloïd enthalte. Später jedoch wollte Hodgkin in dieser Rinde, die er von einer Remijia bicolorata ableitet, Chinin, Conchinin und Cinchonin, im Ganzen 0,755 Proc. Alkaloïde gefunden haben. O. Hesse hat deshalb seine Versuche wiederholt und von neuem die gänzliche Abwesenheit der Chinaalkaloïde constatirt, dagegen war es möglich, in sehr kleiner Menge, höchstens 0,1 Proc., ein anderes Alkaloïd zu erhalten, das man Pitoyamin nennen könnte. (*Liebig's Ann. Chem. 234, 380.*) *C. J.*

Untersuchung von japanischem Pfefferminzöl. — Bei der Untersuchung von Pfefferminzöl kommt es darauf an, von welchem Lande dasselbe stammt. Zu den billigen Sorten ist das japanische zu rechnen, zu den theuren das amerikanische Hotschkiss, zu den besten das englische Mitchell.

Das japanische Oel hat 0,960 — 0,961 spec. Gewicht bei 15° C., ist von schwachgelblicher Farbe, neutral, klar, ohne Absatz, Geruch durchdringend nach Pfefferminze, Geschmack gewürzhaft brennend, löst sich in 1 — 3 Th. Alkohol von 0,85 spec. Gewicht. Gegen Jod ist es indifferent. Während das englische Oel (50 Tropfen) mit 1 Th. HNO^3 von 1,2 spec. Gewicht charakteristisch blauviolette Färbung giebt, die lange Zeit bleibt, tritt dieselbe bei japanischen Sorten nicht deutlich auf, das Oel giebt eine stärkere Trübung auf gleiche Art behandelt. Die Drehung des japanischen Pfefferminzöls ist nach Soleil-Ventzke — 105°. 2. Probe — 106°. Die Prüfung auf Alkohol ergiebt negatives Resultat sowohl in graduirten Röhren, als auch mit Gerbsäure nach Hager, im letzteren Falle bleibt die Gerbsäure selbst nach Tagen trocken, wird nicht schmierig, legt sich nicht ans Glas. Glycerin enthält es nicht.

Von G. Heppe ist eine Prüfung des Pfefferminzöls auf Terpentinöl mittelst Nitropussidkupfer angegeben, es wurde hier durchaus nichts Charakteristisches für Terpentinöl dabei gefunden. (*Chem. techn. Central-Anzeiger. 1884, No. 7.*)

Vom Auslande.

Die Electrolyse des Fluorwasserstoffs, deren Ergebnisse von Moissan schon früher kurz signalisirt wurden, ist von demselben inzwischen weiter verfolgt worden. Es kommt dabei vor Allem darauf an, sich eine vollkommen wasserfreie Fluorwasserstoffsäure und zwar in durch Druck condensirtem Zustande herzustellen, wobei, wie bei allen folgenden Operationen, ausschliesslich Gefässe von Platin oder einer Legirung desselben mit Iridium benutzt werden müssen. Die an und für sich den Strom nicht leitende und daher

zur electrolytischen Zersetzung ungeeignete wasserfreie Fluorwasserstoffsäure wird jener durch einen Zusatz von Fluorwasserstoff-Fluorkalium zugänglich und liefert dann unter der Einwirkung von 20 grossen Bunsen'schen Elementen am negativen Pol reinen Wasserstoff, während am positiven ein farbloses, durchdringend unangenehm riechendes und Augen wie Schleimhäute des Athmungsapparates heftig angreifendes Gas auftritt. Schwefel, Phosphor, Jod, gepulvertes Arsen und Antimon, Silicium und Bor entzünden sich bei Berührung mit diesem Gas und verbrennen theilweise mit lebhaftem Glanz. Auf Kohle scheint es keine Wirkung zu äussern. Wasser wird davon unter Bildung von Fluorwasserstoffsäure und Ozon zersetzt. Aus Kaliumchlorid entwickelt es Chlor. Metalle werden davon im Allgemeinen weniger angegriffen, wahrscheinlich deshalb, weil eine sich sofort beim ersten Contact bildende Schicht von Fluormetall einen schützenden Ueberzug bildet. Dagegen wird es von Quecksilber vollständig absorbirt unter Ueberführung des letzteren in gelbes Fluorür.

Sehr energisch und meist von Feuererscheinung begleitet ist die Einwirkung auf organische Stoffe, wie Kork, Alkohole, ätherische Oele und Petroleum.

Aus den beschriebenen Reactionen scheint unzweifelhaft hervorzugehen, dass dieses Gas, von welchem per Stunde gegen 2 Liter erhalten werden, reines Fluor ist. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 165.*)

Zwei Kupferoxydarten. — Dass ein bei niederer Temperatur erhaltenes, also durch Fällung gewonnenes Kupferoxyd sich sehr viel leichter in Säuren auflöst, als ein durch Glühen des Sulfates oder Nitrates dargestelltes, ist zwar längst bekannt, allein man glaubte bisher diese Verschiedenheit im Verhalten gegen Säuren nur auf eine hier mehr, dort minder grosse Porosität des Stoffes, also auf einen rein physikalischen Grund zurückführen zu sollen. Nun hat aber Joannis durch thermische Untersuchungen festgestellt, dass die Bildungswärme in dem durch Glühen des Nitrates oder Sulfates hergestellten Kupferoxyd pro Aequivalent 8, in dem gefällten aber 9 Calorien beträgt. Die Grösse dieses Unterschiedes zwingt zu der Annahme, dass es sich hier um zwei specifisch verschiedene Arten von Kupferoxyd handelt. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 286.*)

Die Ersetzung des Ammoniaks durch andere Basen geht nach Beobachtungen von Berthelot und André in sehr vielen Fällen durchaus nicht so leicht von Statten, wie man vielleicht anzunehmen geneigt sein möchte. Besonders sind es die Doppelsalze des Ammoniaks mit Chlor und Magnesia auf der einen, mit Magnesia und Phosphorsäure auf der anderen Seite, welche der Zersetzung durch fixe Basen einen bedeutenden Widerstand entgegensetzen. Weder Magnesia noch Kalkhydrat vermögen hier selbst bei Anwendung von Wärme in wässeriger Lösung eine vollständige Zerlegung der Ammoniakverbindung herbeizuführen. Nur Natronlauge und auch diese erst bei Siedetemperatur und längerer Einwirkung ist hierzu im Stande. Noch bedeutend erhöht wird die Schwierigkeit, wenn man zuerst den vergeblichen Versuch gemacht hat, eine solche Ammoniakverbindung durch Magnesia zu zerlegen. Die Resistenz ist dann eine derartige geworden, dass man zum Natronkalk und zur Rothgluth greifen muss, um alles Ammoniak auszutreiben. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 284.*)

Die Electrolyse von Ammoniakflüssigkeit in etwa 50procentiger Stärke liefert bei Benutzung von zuvor mit Chlor gereinigten Electroden aus Retortenkohle nach Untersuchungen von Millot eine schwarze Flüssigkeit, deren Verdunstungsrückstand Azulensäure, Harnstoff, Ammelid, Biuret und Guanidin enthält. Harnstoff und Guanidin verdanken ihre Entstehung wahrscheinlich der Einwirkung nascirender Kohlensäure auf Ammoniak unter Abspaltung von Wasser, während bei weiterer Einwirkung der Kohlensäure auf das Guanidin Biuret entstehen dürfte und aus diesem unter gleichzeitiger Wirkung von

Kohlensäure und Ammoniak das Ammelid hervorzugehen scheint. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 242.*)

Acidimetrische Bestimmung der schwefligen Säure. — Die Schwefligsäure verhält sich nach Versuchen von Blarez bei der acidimetrischen Bestimmung nicht gleichmässig gegen verschiedene Indicatoren, denn sie scheint gegenüber dem Phenolphtaleïn eine doppelt so grosse Basicität zu besitzen, als bei Anwendung von Cochenille, Helianthin und Sulfofuchsin. In ersterem Fall entspricht 1 ccm Zehntelnormalalkali 0,0032 g, im zweiten 0,0064 g SO^2.

Ist freie Schwefligsäure neben anderen freien Säuren vorhanden, so ist die Methode nur anwendbar, wenn letztere Säuren stark genug sind, um ihre absolute Basicität durch Cochenille erkennen zu lassen. Man führt in diesem Falle zwei Bestimmungen nach einander aus, die eine unter Benutzung von Cochenille als Indicator, die andere mit Phenolphtaleïn. Die Differenz an verbrauchten Cubikcentimetern Zehntelnormalalkali multiplicirt mit 0,0064 zeigt das Gewicht von Schwefligsäureanhydrid in der verwendeten Flüssigkeit an. Die Resultate waren stets befriedigend, wenn die, neben der zu bestimmenden, vorhandenen Säuren Salpeter-, Schwefel-, Salz- oder Oxalsäure waren.

Auch zur Gehaltsbestimmnng von Sulfiten ist das Verfahren brauchbar. Die sauren Sulfite mit Ueberschuss von Schwefligsäure erscheinen sauer gegen Cochenille, man kann also hiermit und mit Alkali den Ueberschuss an Schwefligsäure bestimmen. Die sauren Sulfite ohne weiteren Schwefligsäureüberschuss erscheinen neutral gegen Cochenille. Giebt man Phenolphtaleïn zu, so erscheinen sie sauer und verbrauchen bis zum Eintreten der Rothfärbung so viel Alkali, als sie schon enthalten.

Die neutralen Sulfite endlich, welche gegen Cochenille alkalisch und gegen Phenolphtaleïn neutral reagiren, werden in saure Sulfite übergeführt durch Zusatz einer Schwefligsäuremenge, welche der schon darin enthaltenen genau gleich ist. Man kann sie also indirect durch Bestimmung der hierzu erforderlichen Menge Schwefligsäure titriren, oder auch statt letzterer Zehntelnormalsalzsäure verwenden, indem man von dieser einen kleinen Ueberschuss zugiebt und mit Alkali zurücktitrirt.

Hat man mit einem intermediären, d. h. mit einem solchen Sulfit zu thun, welches auf 1 Mol. Schwefligsäure mehr als 1 und weniger als 2 Aeq. Alkali enthält, so sind zwei Bestimmungen nöthig. Zuerst wird man mit Phenolphtaleïn und Alkali bis zur Röthung titriren, dann einem genau gleichen Volumen der Lösung einen kleinen Ueberschuss von Säure zusetzen, um noch über den Cochenillereactionspunkt hinauszukommen, und dann diesen Ueberschuss durch Rücktitriren mit Zehntelnormalalkali feststellen. Die Summe des dort gemessenen Alkali und der hier wirklich verbrauchten Säure giebt den effectiven Gehalt des Sulfits an schwefliger Säure an. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 280.*)

Lantanin, ein aus den Blättern von Lantana Brasiliensis von Negrete hergestelltes Alkaloïd, soll nach Buiza ähnlich dem Chinin auf die Circulation verlangsamend wirken und dabei die Temperatur herabsetzen, auch von empfindlichen Naturen gut tolerirt werden. Wechselfieber, welche dem Chinin widerstanden, sollen durch 2 g Lantanin beseitigt worden sein. Eine solche Gabe soll unmittelbar nach einem Anfall gereicht werden und eine Wiederholung des Anfalls dann in 19 Fällen unter 20 ausbleiben. (*Rép. d. Pharm. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886. T. XIV, p. 273.*)

Ueber Illicium, speciell über Sternanis hat Tambon eine von Soubeiran besprochene Studie veröffentlicht, worin die Angaben über echten und falschen Sternanis wohl besonderes Interesse beanspruchen dürften. Während der echte Sternanis, die Frucht von Illicium anisatum, ausgezeichnet ist durch deutlichen Anisgeruch und milden, süssen Anisgeschmack, durch kräftig ausgebildete Früchte mit korkiger Oberfläche und horizontalem

oder sehr wenig gebogenem Schnabel der wenig verholzt erscheinenden Carpellen, sowie durch dunkelbraune Samen, besitzt der falsche, von Illicium religiosum abstammende Sternanis einen fremdartig, mehr an Lorbeer erinnernden Geruch, einen unangenehmen, weder süssen noch bitteren Geschmack, ist schwächer entwickelt, zeigt eine rothbraune, stark glänzende Oberfläche, einen oft sehr stark gekrümmten Carpellenschnabel, stärkere Verholzung und braungelbe Samen. Illicium religiosum lieferte bei der Analyse ein eigenthümliches Terpen, dass die Giftigkeit des falschen Sternanis verschuldende Sikimin, die einbasische Sikiminsäure und das neutrale Simipicrin. Das aus dem falschen Sternanis gewonnene ätherische Oel hat ein spec. Gewicht von 1,006, färbt sich mit Chlorwasserstoff blau, mit Chloral braungelb und reducirt nach einigen Stunden Silberlösung. Eine giftige Wirkung besitzt es nicht. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 161.*)

Die Einwirkung von Säuren und Basen auf Brechweinstein ist nach den Untersuchungen von Guntz keineswegs so einfach, dass etwa nur reines Antimonoxyd durch Säuren, und alles Antimonoxyd durch Basen ausgefällt wird. Hier wie dort findet nur eine partielle Ausscheidung des Antimons statt. Salzsäure z. B. veranlasst die Bildung von Chlorkalium und Antimonbitartrat, welches durch Wasser in Weinsäure und basisches Antimontartrat zerfällt, und dieses letztere wird von der Salzsäure alsbald wieder unter Entstehung von Antimonoxychlorid angegriffen. Es etablirt sich also ein Gleichgewichtszustand zwischen Antimonoxyd, Kali, Weinsäure und Salzsäure und der Niederschlag besteht bei Verwendung von 8 Aeq. Salzsäure in 100 Theilen aus 95 Antimonoxyd, 4 Weinsäure und 1 Theil Chlor.

Bei der Zersetzung des Brechweinsteins durch Kalilauge fällt zwar reines Antimonoxyd, seine Menge beträgt aber nur bei Benutzung von 2 Aeq. Kali etwa 96 Proc. der berechneten Menge, nicht einmal so viel aber, wenn mehr oder weniger Kali genommen wurde. Es entsteht zunächst Kaliumtartrat und Antimonoxyd, welches letztere sich in einem Ueberschuss von Kalilauge zu Kaliumantimonit löst, so dass mit steigendem Ueberschusse die Menge des Niederschlages abnimmt. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 196.*) Dr. *G. V.*

Spruce-gum, chemische Untersuchung desselben. — Ueber das von Maine, New-Hampshire, Vermont und besonders von Canada aus in den amerikanischen Handel gelangende sogenannte Spruce-gum giebt Adolf F. Menges folgenden, theils pharmacognostischen, theils mit den chemischen Eigenthümlichkeiten des genannten Harzes sich beschäftigenden Bericht. Das Spruce-gum, ein freiwilliges Exsudat der in Nordamerika verbreiteten Schwarzfichte, Abies nigra (nur geringe Mengen entstammen der Abies alba) bildet undurchsichtige, braunrothe, brüchige, auf dem Bruch weisse Massen von terpentinartigem, bitterlichem Geschmack, welche von H^2SO^4 theils fleischroth, theils dunkelgrün gefärbt werden. Die alkoholische Lösung des Spruce-gum reagirte sauer. Mit Hülfe von Wasser liess sich ein ätherisches Oel von terpentinartigem Geruch abdestilliren. Dasselbe verpuffte mit Jod, hatte ein spec. Gewicht von 0,85 und fing mit H^2SO^4 und HNO^3 Feuer. Sein Kochpunkt lag bei 160°; es lag somit ein Terpen vor, doch gab dasselbe mit HCl keine krystallinische Verbindung, ebenso misslangen alle Terpin-Darstellungsversuche. Das wässerige Destillat, aus welchem das ätherische Oel abgeschieden war, enthielt Buttersäure; der in Aethyl- und Methylalkohol, Aether und Chloroform lösliche, in Benzol schwer, in Benzin nicht lösliche Harzrückstand gab mit den Aetzalkalien lösliche Seifen. Eine krystallinische Säure oder ein anderes krystallinisches Princip liess sich aus demselben nicht abscheiden, auch konnte durch Oxydation vermittelst HNO^3 nur Pikrinsäure gewonnen werden. Es zeigt somit, Alles in Allem, das Harz der Schwarzfichte nicht unwesentliche Abweichungen von anderen Coniferenharzen. (*Contributions from the department of Pharmacy of University of Wisconsin. No. 2. 1886.*)

Untersuchung der Wurzel des wild wachsenden Pastinak (Pastinaca sativa L.). — Josef Bennet (Contributions from the department of Pharmacy of University of Wisconsin. No. 2. 1886) bestreitet auf Grund eingehender Untersuchungen, die er mit der Wurzel des wild wachsenden Pastinaks angestellt hat, die hier und da im Volk verbreitete, auch in Dunglison's Medicinalwörterbuch von 1874, pag. 826 vertretene Ansicht von der Giftigkeit dieser Wurzel. Verf. ermittelte bei der Destillation derselben mit Wasser und Aetzkalk Spuren ätherischen Oels, ferner mit Wasser extrahirbare Gummisubstanz, Zucker und Farbstoff, und endlich im weingeistigen Percolat 0,84 Proc. ölig-fettiges Harz, welches sich in Aether vollständig, in Petroleumbenzin jedoch nur zu $^5/_6$ löste und einen harten Harzkörper ohne besonderen Geruch und Geschmack zurückliess. Dieser sowohl wie das in die Benzinlösung übergehende Weichharz — beide erwiesen sich bei einer Katze als physiologisch unwirksam. Um die Exactheit der angestellten Versuche nochmals summarisch zu prüfen, wurden 90 g der frischen Wurzel mit Wasser abgekocht unter anderes Futter gemischt und einer Katze eingegeben, aber wiederum mit demselben negativen Erfolge. Ob die in den verschiedenen Jahreszeiten gesammelte Wurzel immer die gleiche Zusammensetzung hat, oder ob die physiologische Wirkung derselben auf den Menschen eine andere ist, als bei den niederen Thieren — diese Frage lässt Verf. unentschieden, ebenso, ob nicht vielleicht die hier in Betracht kommenden Vergiftungsfälle auf die Wurzel von Sium-Arten zu beziehen seien.

Letzteres scheint nach einer Mittheilung von Dr. Brown in Sheboygan. Times, Mai 1886, welche F. B. Power auszugsweise in derselben Nummer der Contributions etc. wiedergiebt, der Fall zu sein. Brown hat sich durch eigenen Genuss der berüchtigten Wurzel von deren Ungiftigkeit überzeugt. Als Verwechselungen giebt Verf. an: Heracleum lanatum, Conium maculatum, Sium latifolium, Sium lineare, Aethusa cynapium und Cicuta maculata.

Untersuchung der Blätter von Aesculus Hippocastanum L. — F. O. Ray (Contributions from the department of Pharmacy of University of Wisconsin. No. 2. 1886) ist der von verschiedenen Seiten, so auch im Gehe'schen Handelsbericht von 1885, aufgeworfenen Frage, ob es nicht möglich sei, aus den Blättern der den Erythroxylaceen so nahe stehenden Rosskastanie Cocaïn oder einen ähnlichen Stoff abzuscheiden, in einer Anzahl von sorgfältigen Versuchen praktisch näher getreten. Doch haben sowohl die nach dem Squibb'schen, als auch die nach A. B. Lyons' Verfahren angestellten Versuche nur ein negatives Ergebniss gehabt. Ray's fernere Bemühungen, aus den Blättern der Rosskastanie in analoger Weise, wie es bei den Samen einer anderen Sapindacee, der Paulinia sorbilis, gelungen ist, Coffeïn abzuscheiden, blieben ebenfalls erfolglos. Auch Aesculin, welches bekanntlich in der Rinde reichlich vorhanden ist, wurde nicht gefunden, wohl aber constatirte Verfasser die Gegenwart eines alkaloïdisch reagirenden Körpers, dessen nähere Bestimmung der geringen Ausbeute wegen leider unterbleiben musste.

Eine zweite Sapindacee hat F. B. Power auf Cocaïn und Coffeïn untersucht, nämlich den in Amerika sehr verbreiteten Acer dasycarpum Ehrh., allein mit dem nämlichen negativen Resultat.

In den Blättern von Podophyllum peltatum L. hat B. A. Carter (Contributions from the department of Pharmacy of de University of Wisconsin. No. 2. 1886) ausser Spuren ätherischen Oels, Essigsäure und Zucker ca. 6 Proc. Harz gefunden, welches sich äusserlich durch die schwarzgrüne Farbe, sowie durch fettige Beschaffenheit von dem Rhizomharz unterscheidet. Es löst sich völlig in Alkohol, sowie in den Lösungen der Aetzalkalien, aus denen es vermittelst HCl wieder abgeschieden werden kann, ferner zu 90 Proc. in Aether, 86 Proc. in Chloroform, 72 Proc. in Schwefelkohlenstoff, 67 Proc. in Benzol, 40 Proc. in Petroleumbenzin und, wie das Harz des Rhizoms,

zum Theil in heissem Wasser. Der in die ätherische Lösung übergehende Theil des Harzes ist Weichharz und die Ursache von der selbst durch anhaltendes Trocknen nicht geminderten Plasticität des Blattharzes; der Rückstand ist hartes Harz, welches leicht getrocknet und gepulvert werden kann. Durch Zusammenschmelzen mit Aetzkali bildete sich Protocatechusäure. — Die physiologische Wirkung des aus den Blättern von Podophyllum peltatum L. dargestellten Harzes ist eine mildere, als die des Rhizomharzes. Der bittere Geschmack soll weder auf die Anwesenheit von Berberin, noch auf die eines besonderen Bitterstoffes zurückzuführen, sondern eine dem Harz innewohnende Eigenschaft sein. Ebensowenig wie Bitterstoff und Berberin, konnte vom Verf. Saponin noch nachgewiesen werden.

Ueber Zusammensetzung und Löslichkeit des Strychnincitrates ist bisher wenig bekannt gewesen. Fischedick (Contributions from the department of Pharmacy of the University of Wisconsin. No. 2. 1886) hat deshalb in dieser Richtung sorgfältige Untersuchungen angestellt, deren Ergebnisse im Folgenden einen Platz finden mögen. — Zur Darstellung des Strychnincitrates wurde das reine Sulfat in destillirtem Wasser gelöst, mittelst Ammoniak ausgefällt und im Filter so lange gewaschen, bis das abfliessende Wasser mit Baryumchlorid keine Trübung mehr ergab. Der frische Alkaloïdniederschlag wurde alsdann in eine mit heissem destillirten Wasser bewirkte Citronensäurelösung eingetragen und im Wasserbade so lange erhitzt, bis von dem Alkaloïd sich nichts mehr löste, endlich noch heiss filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle erwiesen sich als dimorph. Die eine Form — No. I. — bestand in übereinander gelagerten, glimmerartigen, dünnen Tafeln von perlmutterähnlichem Glanz, die andere — No. II. — stellte silberweisse, fächerartig von einem Punkte ausstrahlende Nadeln dar. Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde eine kleine Menge des lufttrockenen Salzes gewogen und im Luftbade bei 120° C. bis zum constanten Gewicht erhitzt; darauf wurde das Salz in Wasser gelöst, die Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Ammon versetzt, mit Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten Chloroformflüssigkeiten der freiwilligen Verdunstung überlassen und der Rückstand bei 100° C. bis zum constanten Gewicht erhitzt. Es wurden folgende Zahlen ermittelt:

Krystallform No. I.

Gefunden:	Berechnet für $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2C^6H^8O^7.4H^2O$.
$C^{21}H^{22}N^2O^2$ = 77,68 Proc.	$C^{21}H^{22}N^2O^2$ = 77,67 Proc.
H^2O = 7,85 -	$4H^2O$ = 7,72 -

Krystallform No. II.

Gefunden:	Berechnet für $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2C^6H^8O^7.2H^2O$.
$C^{21}H^{22}N^2O^2$ = 77,75 Proc.	$C^{21}H^{22}N^2O^2$ = 77,67 Proc.
H^2O = 4,29 -	$2H^2O$ = 4,02 -

Die beiden Strychninsalze sind demnach als Di-Strychnincitrate aufzufassen, von denen das in Tafeln krystallisirende 4 Mol., das nadelförmige dagegen nur 2 Mol. Krystallwasser enthält. Das durch Mischen einer 2,004 g (3 Mol.) Strychnin enthaltenden Chloroformlösung mit einer Lösung von 0,42 g (1 Mol.) Citronensäure in Alkohol erhaltene neutrale Salz (Tri-Strychnincitrat) zerfiel mit Wasser sofort in Alkaloïd und saures Salz No. II. Ein im Handel bezogenes amorphes Strychnincitrat verlor bei 120° C. 6,108 Proc. H^2O und enthielt 84,30 Proc. Alkaloïd. Da nach der Formel $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^3C^6H^8O^7$ der Strychningehalt des neutralen Salzes = 80,57 Proc. sein muss, so hielt Verf. das vorliegende Präparat für ein durch directe Verdampfung von 3 Aeq. Strychnin mit 1 Aeq. Citronensäure dargestelltes Produkt.

1 Theil Di-Strychnincitrat No. I. soll sich bei 15° C. in 45,5 Theilen Wasser und in 114,83 Theilen Alkohol lösen.

Specifisches Gewicht der Strychninkrystalle. — Das spec. Gewicht der Strychninkrystalle wurde von Blunt (Pharm. Journ. and Transact. Juli 1886) mit Hülfe einer Bleizuckerlösung bestimmt, welche er nach und nach concentrirte, bis eine Probe zugefügter Strychninkrystalle nicht mehr zu Boden sank, sondern in Suspension verblieb. Das spec. Gew. der so erhaltenen Bleizuckerlösung und mithin auch dasjenige der Strychninkrystalle war 1,13.

Die Grenze verschiedener Alkaloïdreactionen und Beeinflussung derselben durch die Gegenwart fremder organischer Substanzen. — Um zu erforschen, wie weit man eine Alkaloïdlösung verdünnen kann, um in derselben mit den hier in Betracht kommenden Reagentien noch eine deutliche Reaction hervorzubringen, soll man nach Frank A. Rhyme nicht mit nach Tropfen zählenden Mengen arbeiten, sondern mindestens ca. 5 ccm Flüssigkeit verwenden, da nur in diesem Falle die Reaction deutlich hervortritt. Die gefundenen Werthe, von denen nur die interessanteren hier einen Platz finden mögen, beziehen sich auf die anhydrischen Alkaloïde und Alkaloïdsalze in salzsaurer Lösung:

	Kalium-Quecksilber-jodid	Jodjodkal.	Pikrinsäure	Phosphor-Molybdän-säure
Atropin	1: 15000	1: 80000	1: 500	1:20000
Atropinsulfat . .	1: 12835	1: 68402	1: 438	1:17100
Brucin	1: 30000	1: 50000	1: 5000	1:10000
Coffeïn	keine React.	1: 3000	1: 100	1:25000
Cinchonin . . .	1:100000	1:100000	1:60000	1:50000
Cocaïn	1:140000	1: 50000	1: 1500	1:50000
Cocaïn salzsaur. .	1:124985	1: 44637	1: 1345	1:44637
Codeïn	1: 15000	1: 60000	1: 600	1:50000
Morphin	1: 1200	1: 5000	keine React.	1:20000
Morphin, salzsaur. .	1: 1063	1: 4430	-	1:17720
Morphinsulfat . .	1: 1024	1: 4265	-	1:17060
Chinin	1: 90000	1: 80000	1:40000	1:30000
Chinin, salzsaur. .	1: 80899	1: 71902	1:35901	1:26966
Chininsulfat . . .	1: 78176	1: 69489	1:34744	1:26058
Strychnin	1: 80000	1: 80000	1:10000	1:20000
Strychninsulfat . .	1: 69765	1: 69765	1: 8721	1:17442
Veratrin	1: 20000	1: 15000	1:15001	1:10000

Um zu bestimmen, wie weit obige Reactionen durch die Gegenwart fremder organischer Körper beeinträchtigt werden, wurden zu je 5 ccm der zu prüfenden Alkaloïdlösung nacheinander 1 ccm einer 1procentigen Lösung von arabischem Gummi, reinem krystallisirten Rohrzucker, Glycerin und Leim gesetzt, alsdann wie vorhin verfahren. Es ergaben sich für Chinin folgende Werthe:

Jodkaliumquecksilberjodid . 1 : 90,000,
Jodjodkalium . . . . 1 : 80000,
Pikrinsäure . . . . 1 : 40000,
Phosphormolybdänsäure . . 1 : 30000.

Auch hier wurde die Alkaloïdlösung mit Hülfe von HCl bewirkt, bei Anwendung der übrigen gebräuchlicheren Säuren wurde die äusserste deutliche Reactionsgrenze etwas niedriger befunden. (*Contributions from the department of Pharmacy of the University of Wisconsin. No. 2. 1886.*)

Mohncultur und Opiumgewinnung in Nordamerika sind der Gegenstand einer Studie gewesen, die Emil Wescheke in Contributions from

the department of Pharmacy of University of Wisconsin Nr. 2 veröffentlicht. Die Versuche wurden unweit Neu-Ulm auf einem dunklen, fetten Lehmboden, der im vorigen Jahre gut gedüngt war, mit einer Anzahl von Papaver-Species ausgeführt, welche theils aus dem königl. Botanischen Garten in Berlin, theils dem Jardin des Plantes zu Paris, theils von einem New-Yorker Hause bezogen waren. Mit den deutschen und französischen Sorten hat Verf. schlechte Erfahrungen gemacht, da dieselben sich im amerikanischen Boden als keimungsunfähig erwiesen; sehr zufrieden ist derselbe hingegen mit den aus New-York bezogenen Mohnarten, unter denen sich besonders Papaver somniferum mit seinen Abarten auszeichnete. Auf das aus diesen Pflanzen in bekannter Weise gewonnene Opium beziehen sich auch die im Folgenden kurz angegebenen Analysenwerthe, bei deren Feststellung sich Verf. der im Archiv d. Pharm. 1885, p. 298 veröffentlichten Flückiger'schen Methode bediente, weil dieselbe nach selbst angestellten vergleichenden Untersuchungen ein reineres Morphin und somit genauere Resultate liefere, als die von der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten recipirte.

Wescheke fand in 100 Theilen trockenen Opiums:

Morphin . . .	15,230,
Narcotin . . .	0,325,
Codeïn	0,416,
Meconsäure . .	3,500.

Trotz dieser günstigen Zahlen — so schliesst Verf. — dürfte in Nordamerika die Mohncultur zum Zwecke der Opiumgewinnung wenig Zukunft haben, da die Behandlung der Pflanze und des Bodens, sowie die Einsammlung des Opiums mühevoll und umständlich sind, eine Thatsache, mit welcher sich der nordamerikanische Landwirth schwerlich befreunden wird.

Rinde von Fraxinus americana L. — Eine neuerdings von Edward Kremers im Laboratorium von Power ausgeführte und in Contributions from the department of Pharmacy of the University of Wisconsin Nr. 2 wiedergegebene Analyse der Rinde von Fraxinus americana L. hat ergeben, dass dieselbe, entgegen der von Edwards (1882) und später von Roberts ausgesprochenen Behauptung, kein Alkaloïd enthalte, sondern dass die auf das Vorhandensein eines solchen bezogenen Reactionen einem Harze zukommen. Verf. fand ausser Bitterstoff, Mannit und gummiartiger Materie kleine Mengen Fraxin. Leider musste von einem eingehenden Studium dieses bisher noch wenig gekannten Glykosides, sowie seines Spaltungsproductes, des Fraxetins, wegen der geringen Ausbeute Abstand genommen werden. *G. Gr.*

C. Bücherschau.

Die **wichtigsten Heilmittel** in ihrer wechselnden chemischen Zusammensetzung und pharmakodynamischen Wirkung, übersichtlich zusammengestellt von Dr. P. C. Plugge, Prof. an der Reichsuniversität in Groningen. Herausgegeben durch die „Nederlandsche Maatschappij tot de Bevordering der Geneeskunst". Aus dem holländ. übers. von Eduard Schär, Professor der Pharmacie am Eidg. Polytechnicum in Zürich. Jena, Gustav Fischer. 1886. XII. 18 Tabellen. 115 S. Text und Register. Gr. 8°. (Vom Übersetzer der medicin. Facultät der Hochschule Bern gewidmet.)

Diese, vom Verleger ganz vorzüglich ausgestattete Schrift führt in den Tabellen in alphabetischer Reihenfolge (Acetum bis Vinum stibiatum) 196 Arzneimittel auf, grösstentheils der Classe der sogenannten galenischen Präparate angehörig, also namentlich Extracte, Infusa, Solutionen, gemischte Pulver, Species, Tincturen, Syrupe, Unguenta, Vina, übrigens auch ein Dutzend Säuren, ferner Aether, Ammoniak, Chinarinde, Chloroform, Elaeo-

saccharum, Opium u. s. w. Dem Titel entsprechend zeigen die Tabellen, wie die erwähnten Arzneimittel nach Vorschrift der Pharmacopöen beschaffen sind. Hierbei haben die Pharmacopöen folgender Länder Berücksichtigung gefunden: Belgien (1885), Dänemark (1868—1874), Deutschland (1883), England (1885), Frankreich (1884), Holland (1871), Norwegen (1879), Oesterreich (1869), Schweden (1879), Schweiz (1872 und 1876), Vereinigte Staaten (1883). Dass Pharmacopoea Fennica (1885) fehlt, wird wohl nur in höchst beschränktem Kreise empfunden werden. — Die practische Einrichtung dieser Tabellen lässt auf den ersten Blick die mitunter sehr erheblichen Unterschiede erkennen, welche die Vorschriften der verschiedenen Länder bedingen. Dieses erstreckt sich ja sogar auf die Benennungen; wer sich z. B. nach Tinctura Opii crocata umzusehen wünscht, muss Vinum Opii aromaticum aufschlagen. Die Tabellen sind von dem Übersetzer unverändert wiedergegeben worden, da die holländische medicinische Gesellschaft (Maatschappij) sowohl als der Verfasser dieses gewünscht hatten.

Der zweite, umfangreichere Theil des Werkes bespricht in reicher Abwechselung die nachstehenden Stoffe:

Aconitin, Atropin, Homatropin, Cotoin, Jaborin, Gelsemin, Connigellin, Belladonna, Caffeïn, Calabar, Physostigmin, Chinae cortex, China-Alkaloïde, Bebeerin, Corydalin, Berberin, Hydrastin, Dita-Basen, Geissospermin, Chinolin, Kairin, Hydrargyrum praecipitatum album, Calomel, Chloroform, Chrysarobin, Colchicum, Conium, Sparteïn, Lobelin, Chloroxaläthylin, Coto, Curare, Digitalis, Digitalin, Extractum Aconiti, Extr. Belladonnae, Extr. Calabar, Extr. Chinae, Extr. Conii, Extr. Digitalis, Extr. Hyoscyami, Extr. Nucis vomicae, Extr. Opii, Extr. Santonici (Cinae), Extr. Secalis cornuti, Extr. Stramonii, Extr. Taraxaci, Ferrum hydrogenio reductum, Gelsemium, Quecksilber-Formamid, Chloralhydrat, Chloralalcoholat, Butylchloralhydrat, Paraldehyd, Diäthylacetal, Jaborandi, Pilocarpin, Nicotin, Jodoform, Salpeteräther, Nux vomica, Cortex Strychni, Aether, Podophyllin, Veratrin.

Der Verfasser hat, um es kurz auszudrücken, mit grosser Vollständigkeit den gegenwärtigen Standpunct unserer Kenntnisse über jeden einzelnen dieser Körper oder jedes dieser Präparate zusammengestellt, wobei er stetsfort darauf Bedacht nimmt, ganz besonders dasjenige hervorzuheben, was für den Arzt von besonderer Wichtigkeit ist, also namentlich überall der Möglichkeit oder Wirklichkeit von Ungleichheiten in der Beschaffenheit jedes einzelnen Arzneimittels nachgeht und erörtert, ob dergleichen in der Natur der betreffenden Präparate liegen oder mehr z. B. durch die Art der Aufbewahrung oder der Darstellung bedingt sein können. Der Übersetzer hat hier in reicher Fülle Erweiterungen und Ergänzungen beigesteuert, welche den Werth des Buches wesentlich erhöhen, da dieselben bis zum Beginne des Druckes (August 1886) die vom Verfasser erreichte Vollständigkeit fortführen und die Frucht sehr umfassender Beherrschung des Stoffes seitens des Übersetzers sind. Verfasser und Übersetzer haben sich die Mühe genommen, überall die genauen Literaturnachweise beizufügen, so dass ihre Arbeit Werth behalten muss, auch wenn die Zeit gekommen sein wird, wo dieselbe naturgemäss nicht mehr dem augenblicklichen Bestande der bezüglichen Kenntnisse entspricht. Voraussichtlich aber wird sich das Buch durch neue Auflagen während längerer Zeit als zuverlässiger Auskunftsgeber in ärztlichen und auch in pharmaceutischen Kreisen behaupten.

Der Übersetzer hat sich zu seiner sorgfältigen und wohlgelungenen Arbeit aufgefordert gefunden durch die hier gebotene vorzügliche Gelegenheit, beizutragen zu dem „gegenseitig ergänzenden Austausche der Kenntnisse und Erfahrungen des physiologisch gebildeten Mediciners und des chemisch geschulten Pharmaceuten“, wodurch namentlich auch eine „rasche und zuverlässige Verständigung zwischen dem ordinirenden Arzte und dem dispensirenden Apotheker“ ermöglicht werden soll. In diesem Sinne hat der Verfasser und mit ihm der Übersetzer ein Gebiet betreten, welches den Apotheker in wirksamster Weise in seiner

eigentlichsten Pflichterfüllung unmittelbar unterstützt. Eine solche Vermittlung zwischen Medicin und Pharmacie ist ein nicht genug anzuerkennender Dienst, welcher hauptsächlich auch den Dank der leidenden Menschheit verdient. Muss das Werk demnach als ein practisches im besten Sinne des Wortes bezeichnet werden, so ruht dasselbe auch durchaus auf gediegener, wissenschaftlicher Sachkenntniss. In demselben ist überdies eine Aufforderung und eine Vorarbeit mehr zu der Ausarbeitung einer internationalen Pharmacopöe zu erblicken, einer höchst interessanten und heutzutage sehr wichtigen Aufgabe, mit deren Schwierigkeiten sich gerade der Übersetzer der vorliegenden Schrift besonders vertraut gemacht hat. *F. A. F.*

Pharmazeutischer Kalender. 1887. Herausgegeben von Dr. Ewald Geissler. Berlin. Verlag von Jul. Springer. — Der soeben erschienene 16. Jahrgang reiht sich in Bezug auf Inhalt und Ausstattung seinen Vorgängern würdig an. Im ersten Theile finden wir wie bisher ausser dem astronomischen noch einen Blüthen-, Sammel-, Arbeits-, Schreib- und Notizkalender. Daran schliesst sich eine Aufzählung der für die pharmazeutische Praxis wichtigeren Hülfsmittel, in derselben Anordnung, wie in dem diesjährigen. Der zweite Theil enthält diesmal zunächst auf Seite 1—34 eine alphabetische Zusammenstellung der hauptsächlichsten neueren Heilmittel von Dr. Bernhard Fischer, Assistent am pharmakologischen Institut in Berlin, mit Angaben über Darstellung, Zusammensetzung, Eigenschaften, Anwendung und Dosirung, eine sicher sehr willkommene Neuerung. Darauf folgt eine Aufzählung der Gesetze, amtlichen Verordnungen und Erlasse — bis Ende Sebtb. 1886 — und zwar zunächst der für das ganze deutsche Reich geltenden und anschliessend die für die einzelnen Länder erlassenen, sowie als Anhang I. ein Verzeichniss derjenigen Arzneimittel, welche in den Apotheken der verschiedenen Bundesstaaten vorräthig gehalten werden müssen, und als Anhang II. die Verordnung vom 4. Januar 1875, den Verkehr mit Arzneimitteln betreffend. Die Bezeichnung der Medizinalbehörden und Medizinalcollegien der Länder Deutschlands und ein Verzeichniss der Vorlesungen für Pharmazeuten auf den deutschen Universitäten und technischen Hochschulen, sowie ein dergl. bezüglich der Garnison-Lazarethe, bei welchen Pharmazeuten angestellt sind, bilden den Schluss der ersten Abtheilung.

Der 2. Abschnitt bringt das Verzeichniss der Apotheken im Deutschen Reiche und am Schluss ein solches der 1885—1886 erschienenen pharmazeutischen Litteratur.

Apotheker-Kalender für das Deutsche Reich auf das Jahr 1887. Herausgegeben von Oscar Schlickum. Leipzig. Ernst Günther's Verlag. — Dieser 6. Jahrgang gleicht in Bezug auf äussere Ausstattung und gefälliges, handliches Format seinem Vorgänger; ein Gleiches gilt auch bezüglich des Inhaltes, nur dass den Fortschritten im letzten Jahre überall Rechnung getragen ist. Wir finden in der ersten Abtheilung die verschiedenen Kalender, eine Uebersicht der Münzen aller Länder, der Post- und Telegraphengebühren, eine Vergleichung der Thermometerskalen, Tropfen-, Löslichkeits-, Saturations-, Reactions- und Maximaldosentabellen. S. 232—292 handelt von der Prüfung der Arzneimittel nach der Pharm. Germ. II., und den Schluss dieser ersten Abtheilung bilden medizinal-polizeiliche Verfügungen; die zweite bringt dann das Verzeichniss der Apotheken des Deutschen Reiches und die Namen der derzeitigen Besitzer.

Beide Kalender haben sich in den betreffenden Kreisen so gut eingeführt, dass sie einer besonderen Empfehlung nicht bedürfen und eine Hinweisung auf die jetzt erschienenen Jahrgänge für 1887 genügt.

Jena. *Bertram.*

Von den vegetabilischen Schätzen Brasiliens und seiner Bodencultur. Von Dr. R. A. Hehl, M. A. N. in Rio de Janeiro.

Nova Acta der Kaiserl. Leop.-Carol. deutschen Akademie der Naturforscher. Band XLIX. Nr. 3.

Der Schwerpunkt dieser interessanten Schrift liegt in einer Besprechung der landwirthschaftlichen Verhältnisse, indessen finden auch die Producte, die die überreiche Pflanzenwelt Brasiliens freiwillig bietet, reichlich Berücksichtigung, so dass wir glauben, an dieser Stelle mit einigen Zeilen auf sie aufmerksam machen zu sollen.

Der Verf. zieht in den Kreis seiner Besprechung von technischen Drogen: die Nutzhölzer, Fasern, Farbstoffe, Gerbstoffe, Cautschuck, der eine besonders eingehende Besprechung findet, Copal u. A., von medizinischen Drogen und Nahrungsmitteln: Copaivabalsam, Cacao, Sarsaparilla, Guarana, Vanille, Ipecacuanha, Maté u. s. w.

Der Werth der Schrift wird durch eine treffliche Karte, auf der neben den angebauten Pflanzen auch die wichtigsten Drogen nach ihrer Verbreitung verzeichnet sind, und durch eine graphische Darstellung, die die Intensität der Production zur Anschauung bringt, erhöht. *Hartwich.*

Pharmakognosie für den Erstunterricht, mit Berücksichtigung der österr. Pharmakopöe und des zugehörigen Commentars. Bearbeitet von Carl Kreuz, Magister der Pharmacie. Wien. Wilhelm Frick. 1886. — Der Verfasser ist Vortragender der Pharmakognosie an der Wiener pharmaceutischen Fachschule und hat seinen Leitfaden in erster Linie für seine Hörer bestimmt; es ist ihm zu wünschen, dass sein Buch auch über diesen Kreis hinaus Freunde findet. Die Angaben sind correct und hinreichend speciell, hin und wieder wäre vielleicht ein tieferes Eingehen wünschenswerth gewesen, im Allgemeinen ist dem Buche aber grosse Vollständigkeit nachzurühmen.

Einige Kleinigkeiten, die dem Ref. aufgefallen sind, mögen hervorgehoben werden: es steht durchweg „Rhebarber" statt „Rhabarber", ob das vielleicht ein Austriacismus ist, weiss ich nicht, Vogl gebraucht in seinem Commentar den Ausdruck „Rhabarber". In der Anmerkung auf Seite 161 werden die Begriffe „monadelphisch" und „monandrisch" verwechselt; vielleicht ein lapsus calami. Nicht zu loben sind die Ueberschriften der Artikel, Verf. hat Bezeichnungen gewählt, wie man sie aus Bequemlichkeit gebraucht und wie sie in einem lexicographisch angeordneten Werk als Stichwörter, nicht aber in einem Lehrbuch am Orte sind. Es war vorauszusehen, dass sich das nicht consequent würde durchführen lassen und so stehen denn nacheinander die Kapitel: „Physostigma", wo der Pflanzenname, und „Tonco", wo der Name der Droge gewählt ist; auch Ueberschriften wie „Viole" und „Jacea" nebeneinander sind nicht correct, ferner ist die Bezeichnung „Carvum" falsch, der Name kommt nach Flückiger vom arabischen Karawya und heisst „Carvi". Der Verf. hat seinen Stoff nach dem botanischen System geordnet und da waren nur die Pflanzennamen als Ueberschrift zulässig, da oft mehrere Drogen einer Pflanze entstammen. Indessen ist das eine Aeusserlichkeit und thut dem Werthe des Buches keinen Abbruch. Oft ist dem Ref. der Styl etwas unklar und unbehülflich vorgekommen, es wäre bei einer neuen Auflage eine Durchsicht nach dieser Richtung vielleicht am Platze.

Hartwich.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 23. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Untersuchungen aus dem pharmaceutisch-toxicologischen Laboratorium der Reichsuniversität in Groningen.

Beiträge zur Kenntniss der wichtigsten Opiumalkaloïde.

Von Prof. P. C. Plugge.

Unter der grossen Anzahl der jetzt bekannten Opiumalkaloïde können als in der grössten Quantität im Opium vorkommend und als die am meisten untersuchten oder gebrauchten, d. h. mit einem Worte als die wichtigsten wohl die folgenden sechs genannt werden:

Morphin, Codeïn, Thebaïn, Papaverin, Narcotin und Narceïn.

Diese sechs Alkaloïde zeigen, sowohl in physiologischer Wirkung wie auch in chemischen Eigenschaften, merkwürdige Punkte von Uebereinstimmung und Unterschied. Was die physiologische Wirkung betrifft, besteht die Uebereinstimmung darin, dass für alle das Nervencentralorgan der Angriffspunkt der Wirkung ist. Der Unterschied besteht u. a. darin, dass, obgleich alle eine betäubende oder narcotische Wirkung besitzen, die von ihnen verursachte Narcose enorm verschieden ist an Intensität und Dauer, und dass die, welche eine schwächere narcotische Wirkung ausüben, sehr bald eine mehr oder weniger starke excitirende Wirkung offenbaren. Während z. B. das Morphin hauptsächlich auf das Gehirn wirkt und eine beruhigende (Schlaf erregende oder narcotische) Wirkung ausübt, ist bei Thebaïn, das vorzugsweise auf die Reflexganglien des Rückenmarks wirkt, nichts oder fast nichts mehr von einer Narcose zu spüren, und tritt im Gegentheil schon bald eine heftig excitirende (Krampf erregende oder tetanisirende) Wirkung ein. Derartige Opiumalkaloïde, welche hinsichtlich ihrer physiologischen Wirkung am meisten von einander verschieden sind, besitzen also eine einigermaassen antagonistiche Wirkung.

Es lassen sich denn auch die Opiumalkaloïde in zwei Gruppen eintheilen, nämlich in narcotisch und excitirend wirkende Alkaloïde, oder vielmehr — weil beide Wirkungsweisen in grösserem oder geringerem Maasse ein und demselben Alkaloïd eigen sind — in eine Reihe, worin das stärkste Narcoticum ein Extrem, das am stärksten excitirende Gift das andere Extrem bildet und zwischen welche alsdann die übrigen Basen so gestellt werden, dass sie, ihrer Wirkung gemäss, entweder dem narcotisch oder dem tetanisch wirkenden Gift näher kommen. Da in einer derartigen Reihe von Stoffen, welche, bezüglich der physiologischen Wirkung, einen stufenmässigen Uebergang bilden, der Unterschied zweier auf einander folgenden Glieder beziehungsweise gering ist, lässt es sich denken, dass die richtige Rangordnung leicht gestört werden kann, wenn man bei der physiologischen Untersuchung Gebrauch machte von nicht vollkommen reinen Stoffen. Wird doch ein Alkaloïd mit schwach narcotischer Wirkung durch Beimischung von ein wenig der stark Krampf erregenden Stoffe eine wichtige Verschiebung in der Reihe nach der Seite der tetanisirenden Basen erleiden.

Dieser Umstand, die ungenügende Reinheit der untersuchten Opiumalkaloïde kann denn auch, wo nicht ganz, denn doch für einen beträchtlichen Theil, als Ursache von der verschiedenen Rangordnung der sechs genannten Basen betrachtet werden.

In den folgenden Reihen findet man diese Alkaloïde — nach Claude Bernard, Baxt und v. Schroeder — so geordnet, dass das am meisten narcotisch wirkende Alkaloïd die erste Stelle, das am meisten tetanisirend wirkende Alkaloïd die letzte Stelle einnimmt.

Cl. Bernard.	Baxt.	v. Schroeder.
Narceïn,	Papaverin,	Morphin,
Morphin,	Morphin,	Oxydimorphin,
Codeïn,	Narceïn,	Papaverin,
Narcotin,	Codeïn,	Codeïn,
Papaverin,	Narcotin,	Narcotin,
Thebaïn.	Thebaïn.	Thebaïn.

Ebenso wie man diese Alkaloïde nach der Art ihrer Wirkung in Reihen geordnet hat, hat man das auch gethan in Uebereinstimmung mit dem Grad der Giftigkeit. Stellen wir das giftigste Opiumalkaloïd, das nach gleichlautenden Ansichten das Thebaïn ist, obenan, so erhält man nach Claude Bernard und nach Tubini und Boni die folgenden Rangordnungen:

Cl. Bernard.	Tubini und Boni.[1]
Thebaïn,	Thebaïn,
Codeïn,	Codeïn,
Papaverin,	Morphin,
Narceïn,	Narcotin,
Morphin,	Papaverin.
Narcotin.	

Nimmt man nun gleich die Möglichkeit an, dass diese Abweichungen theilweise verursacht sind durch die Weise des Experimentirens, mehr speciell durch die Verschiedenheit der Thiere, an denen die Versuche angestellt wurden, so wird man doch zugeben müssen, dass auch Unreinheit der gebrauchten Alkaloïde mit Schuld ist an diesen wichtigen Unterschieden. Darin wird man sogar wohl den Hauptgrund suchen müssen, dass das Papaverin, das bei Cl. Bernard untenan in der Reihe vorkommt, d. h. No. 2 von den excitirenden Stoffen, bei Baxt ganz obenan, d. i. als No. 1 von den Schlaf erregenden Alkaloïden vorkommt. Während Cl. Bernard dieses Alkaloïd unter die Krampf erregenden Stoffe bringt, nennt Baxt es, auf Grund seiner Untersuchungen, das am meisten narcotisirende und gerade ein Antidotum von den Tetanus verursachenden Giften: Thebaïn, Strychnin und Porphyroxin. Narceïn, das von Cl. Bernard in Bezug auf den Grad der Giftigkeit noch über Morphin und Narcotin gestellt wird, ist nach v. Schroeder[2] ganz unwirksam, besitzt nach Husemann (Handb. p. 1042) bestimmt hypnotische Wirkung. So könnten wir noch zahlreiche Widersprüche aus den Angaben über die physiologische und therapeutische Wirkung der Opiumbasen anführen, die, wie die vorgenannten, ihre Erklärung mehr oder weniger in Unreinheit der gebrauchten Alkaloïde finden.

Indem ich in Betreff dessen für mehr Beispiele u. a. nach dem wichtigen Aufsatze von v. Schroeder[2] verweisen kann, wünsche ich hier nur noch mitzutheilen, dass die Ueberzeugung, welchen wichtigen Einfluss die unvollkommene Reinheit dieser Stoffe auf ihre Wirkung ausüben kann, die Triebfeder für meine Untersuchung wurde.

---

1) Tubini und Boni bestimmten die Giftigkeit durch Versuche auf Cavia cobaya. Die dosis letalis für 1 Kilogramm dieser Thiergattung war resp. 30, 120, 580, 600 und 640 mg. Narceïn wurde nicht untersucht.

2) Unters. üb. d. pharmacol. Gruppe des Morphins. Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmacol. 1883, p. 96.

Weil ich zu meinen toxicologischen Untersuchungen vollkommen reine Stoffe zu erhalten wünschte und in Betreff dessen meinen speciellen Wunsch zu erkennen gegeben hatte, gelang es mir, die salzsauren Salze der sechs Alkaloïde in der erwünschten Qualität aus der Fabrik von E. Merck in Darmstadt zu beziehen. Die Reinheit dieser Salze zeigte sich mir — ausgenommen aus den später zu erwähnenden quantitativen Analysen — aus einer qualitativen Untersuchung auf etwa anwesende Beimischungen, sowie aus der Bestimmung des Platingehalts in den Platindoppelverbindungen, wovon ich hier die Resultate folgen lasse, zugleich mit der berechneten Quantität Platin und mit der von anderen Autoren früher gefundenen Quantität.

Alkaloïdverbindung		Platingehalt in Procenten.[1]		
		Berechnet	Gefunden	
			Plugge	andere Autoren[2]
Morphin:	$(C^{17}H^{19}NO^3, HCl)^2PtCl^4$	19,857	19,966	19,52 (Liebig)
Codeïn:	$(C^{18}H^{21}NO^3, HCl)^2PtCl^4$	19,305	19,048	19,11 (id.)
Thebaïn:	$(C^{19}H^{21}NO^3, HCl)^2PtCl^4$	18,856	18,898	18,71 (Anderson)
Papaverin:	$(C^{21}H^{21}NO^4, HCl)^2PtCl^4$	17,434	17,745	17,82 (Merck)
Narcotin:	$(C^{22}H^{23}NO^7, HCl)^2PtCl^4$	15,742	15,830	15,80 (Wertheim)
Narceïn:	$(C^{23}H^{29}NO^9, HCl)^2PtCl^4$	14,563	14,548	14,52 (Hesse)

Später erhielt ich, unter mehr anderen Geschenken, von meinem hochgeschätzten Freunde Dr. J. E. de Vrij auch eine beträchtliche Quantität Papaverin, Thebaïn und Codeïn, welche mir für einen Theil dieser Untersuchung sehr zu Statten kam und wofür ich diesem Herrn hier nochmals meinen herzlichen Dank abstatte.

Verhältniss der Salze der Opiumalkaloïde gegenüber den Alkalisalzen mit organischen Säuren.

Einmal im Besitze der vorerwähnten reinen Opiumbasen, habe ich zugleich eine andere Eigenschaft studirt, die schon lange meine

1) Für das Atomgewicht des Platins wurde von Seubert gefunden 194,461 (Fres. Zeitschr. 1882, p. 160), von Halberstadt 194,575 (ibid. 1886, p. 296). Deshalb gebrauchte ich bei meiner Berechnung des Platingehalts Pt = 194,5.

2) Diese Angaben stammen aus Hager's Pharm. Praxis. Bd. I, p. 205.

Aufmerksamkeit gefesselt hatte, weil sie die Aussicht öffnete auf neue und brauchbare Methoden zur Erkennung, quantitativen Bestimmung und Abscheidung jener Basen, und worüber ich in dieser Mittheilung die näheren Einzelheiten angeben werde, nämlich das Verhältniss der Salze der wichtigsten Opiumalkaloïde gegenüber den Alkalisalzen mit organischen Säuren.

Schon im Anfange dieses Aufsatzes habe ich gesagt, „dass diese sechs Alkaloïde sowohl in physiologischer Wirkung wie auch in chemischen Eigenschaften merkwürdige Punkte von Uebereinstimmung und Unterschied zeigen."

Indem ich mich hier auf die chemischen Eigenschaften beschränke, wünsche ich namentlich die Aufmerksamkeit auf den Grad der Alkalinität jener Basen zu richten.

Die Uebereinstimmung besteht darin, dass sie alle — sei es mehr oder weniger fest — mit Säuren Verbindungen zu Salzen eingehen.

Der Unterschied, womit wir uns zu beschäftigen haben und der mir Anlass gab, die sechs Opiumalkaloïde in zwei Gruppen zu vertheilen: nämlich von schwachen und starken Basen, ist der Grad der Alkalinität.

Denn während einige dieser Opiumalkaloïde — wie bei weitem die meisten anderen Alkaloïde — starke Basen sind, welche geröthetes Lackmuspapier stark blau färben und sich mit Säuren zu gut charakterisirten und haltbaren Salzen verbinden, giebt es auch andere darunter, die, abweichend von den erst erwähnten und überhaupt von den anderen Alkaloïden, nur äusserst schwache Basen sind, die keine Reaction auf Pflanzenfarbstoffe ausüben und sich mit Säuren so lose verbinden, dass schon durch Verdünnnng mit Wasser Zersetzung jener Salze stattfindet und die freien Basen selbst aus sauren Auflösungen durch die indifferenten Lösungsmittel, wie Aether, Benzol, Chloroform oder Amylalkohol, ausgeschüttelt werden können.

So reagiren z. B. die Lösungen von Morphin, Codeïn und Thebaïn — in indifferenten Flüssigkeiten — stark alkalisch auf Lackmuspapier und verbinden diese Basen sich zu haltbaren Salzen, denen die soeben genannten Ausschüttelungsmittel keine — oder nur sporadisch — Alkaloïde entziehen.

Narcotin, Papaverin und Narceïn zeigen hingegen keinen Einfluss auf Lackmuspapier und gehen mit Säuren nur sehr lose

Verbindungen ein. So zersetzen sich u. a. das Sulfat und Hydrochlorid von Narceïn schon langsam durch kaltes, schneller durch heisses Wasser. Narcotin ist eine so schwache Basis, dass es sogar im freien Zustande im Opium vorkommt und demselben durch Behandlung mit Aether entzogen werden kann. Alle drei genannten Alkaloïde können aus der sauren Lösung durch Chloroform ausgeschüttelt werden.

Bei diesem Unterschied in basischen Eisenschaften, in Alkalinität der 1. und 2. drei Opiumalkaloïde kam es mir — auch auf Grund von noch einzelnen anderen bekannten Thatsachen — wahrscheinlich vor, dass die erstgenannten oder starken Basen sich gut, die letzgenannten oder schwachen Basen sich aber nicht mehr mit den schwächeren organischen Säuren verbinden sollten, namentlich wenn diese letzten im verdünnten Zustande angewandt werden.

Wenn dies in der That der Fall wäre, so würde bei Vermischung von Salzlösung der starken Basen mit einer Lösung des Alkalisalzes mit organischer Säure nichts wahrgenommen werden, keine Präcipitation stattfinden,[1] während im zweiten Fall, d. i. bei den schwachen Basen, das Alkaloïd als solches ausgeschieden werden würde. Stellen wir die starke und schwache Basis resp. durch R und R' vor, so würden unserer Ansicht nach die Reactionen also vorgestellt werden können:

$$R,HCl + CH^3COONa = NaCl + (CH^3COOH, R)\ (^2)$$

und

$$R',HCl + CH^3COONa = NaCl + CH^3COOH + R'.$$

Anweisungen in der Litteratur, welche mich die Richtigkeit dieser Voraussetzung vermuthen liessen, kann man, ausser den schon vorerwähnten Unterschieden, genug finden, so dass es wirklich Verwunderung erregt, dass man diese Kenntniss bis jetzt noch nicht oder nur so wenig ausgebeutet hat.

So findet man angegeben, dass Narceïn aus der Auflösung in verdünnter Essigsäure krystallisirt und dass bei der Bereitung und Trennung von Opiumalkaloïden nach den Methoden von Pelletier

1) Wir setzen hier voraus, dass sich kein unlösliches Salz durch Doppelzersetzung bilde.

2) Natürlich will ich mit dieser einfachen Formel die Vertheilung der Säuren über die zwei Basen ausser Betracht lassen.

und Robiquet, Merck und Anderson Gebrauch gemacht wird von der Eigenschaft des Narcotins, bei dem Ausziehen mit verdünnder Essigsäure ungelöst zurückzubleiben.

Nun ist aber, wie sich mir bei besonderer Untersuchung gezeigt hat, diese vermeintliche Unlösbarkeit des Narcotins in verdünnter Essigsäure keineswegs so gross, dass man damit eine gute Trennung von Papaverin, wie Anderson behauptet, oder von Papaverin und Thebaïn, wie Dragendorff[1] angiebt, erzielen kann, was auch der Grund sein mag, dass man diese Trennung selten anwendet.

Es zeigte sich mir, dass sogar von dem harten, aus Alkohol umkrystallisirten, reinen Narcotin beziehungsweise grosse Quantitäten sich lösen, wenn man die Krystalle in der Kälte mit verdünnter Essigsäure schüttelt, wie Dragendorff es empfiehlt, d. i. eine Flüssigkeit aus 15 — 20 Tropfen Essigsäure auf 10 ccm Wasser bestehend; nimmt man das feine, frisch präcipitirte Narcotin, so ist diese Löslichkeit noch beträchtlicher. Ausserdem gehört auch das Papaverin, wie das Narcotin, nicht zu den Opiumbasen, die sich am leichtesten in verdünnter Essigsaure lösen, und ist also gerade für diese zwei Basen die Trennung, wo es auf einige Genauigkeit ankommt, nicht zu gebrauchen.

Was nun speciell das Verhältniss der Alkalisalze mit organischen Säuren gegenüber den Opium-Alkaloïdsalzen betrifft, so findet man darüber — soweit mir bekannt ist — nirgends deutliche Angaben, woraus erhellt, dass man das Verhältniss gut kennt oder begriffen hat.

Was ich darüber habe finden können, ist Folgendes:

1) dass Merck[2] bei seiner Bereitung von Papaverin Gebrauch machte von einer Lösung von Kaliumacetat, um aus der unreinen Lösung in verdünnter Salzsäure das unreine Alkaloïd abzuscheiden. Er sagt: „Wird dieses Harz (das durch Ammoniak aus einer sehr unreinen Lösung in Salzsäure erhaltene Präcipitat) in verdünnter Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit mit essigsaurem Kali versetzt, so schlägt sich ein dunkler, harzartiger Körper nieder, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser mit kochendem Aether behandelt wurde.

---

1) Ermittelung von Giften. St. Petersburg 1876. S. 221.

2) Georg Merck, Ueber Papaverin. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIII. (1850), p. 50.



Beim Erkalten der ätherischen Lösung schied sich das Papaverin in Krystallen aus";

2) dass die Lösung von Kaliumacetat auch als Reagens auf Narcotin empfohlen ist.[1] Letzterwähnte Angabe, die ich bei Wormley[2] fand, zeigt aber deutlich, dass der Autor das Wesen der Reaction nicht eingehend studirt und geradezu falsch verstanden hat. Sagt doch Wormley Folgendes: „A solution of acetate of potash produces in aqueous solutions of salts of narcotine a white precipitate of the acetate of narcotine[3] etc.", und weiter: „The production of a precipitate by the neutral alkaline acetate is rather characteristic of narcotine, since it is the only substance, except solutions of salts of silber and suboxide of mercury, with which they produce a precipitate, at least in the form of acetate"[3] und endlich: „As the acetates thus serve for the detection of narcotine, so on the other hand, solutions of salts of the alkaloïd, serve for the precipitation of combinned acetic acid,[3] for which heretofore we had no ready precipitant".

Während ich also voraussetzte, dass die Zersetzung von Narcotinhydrochlorid durch eine Lösung von Kaliumacetat auf folgende Weise vorgestellt werden muss:

$$C^{22}H^{23}NO^7,HCl + CH^3COOK = KCl + CH^3COOH + C^{22}H^{23}NO^7,$$

mithin reines Narcotin präcipitirt werden sollte, meint Wormley, dass ein unlösbares Narcotin-Acetat entstehe und zieht dann aus seiner fehlerhaften Vorstellung der Reaction:

$$C^{22}H^{23}NO^7,HCl + CH^3COOK = KCl + (C^{22}H^{23}NO^7,CH^3COOH,)$$

die durchaus unrichtige Folgerung, dass Narcotin auch als Reagens auf gebundene Essigsäure dienen kann.

Dass in der That keine Spur Essigsäure im Praecipitat anwesend ist und dieses aus reinem Narcotin besteht, zeigte sich mir bei einer besonderen Untersuchung auf die Säure und wird weiter auch aus den folgenden Angaben hinreichend erhellen.

Meine Untersuchung, deren Resultate ich hier in der nämlichen Rangordnung erwähnen werde, galt hauptsächlich folgenden Punkten:

---

1) Schon viele Jahre bevor ich die erwähnte Angabe gefunden hatte, wurde in meinem Laboratorium Gebrauch gemacht von einer Lösung von Natrium-Acetat als Reagens auf Narcotin.

2) Theo. G. Wormley, Micro-chemistry of Poisons. New-York 1869. p. 509.

3) Ich unterstreiche.



I. Die Alkalisalze mit organischen Säuren als qualitative Reagentien auf Opiumalkaloïde.

II. Die Alkalisalze mit organischen Säuren als Mittel zur quantitativen Bestimmung von Opiumalkaloïden.

III. Die Alkalisalze mit organischen Säuren als Mittel zur Trennung von den Opiumalkaloïden.

I. Die Alkalisalze mit organischen Säuren als qualitative Reagentien auf Opiumalkaloïde.

Bei dieser Untersuchung machte ich Gebrauch von Lösungen der folgenden Alkalisalze: Natriumacetat, Ammoniumacetat, Ammoniumoxalat, Natriumsalicylat, Kalinatriumtatrat, Natriumbenzoat und Natriumhydrocarbonat; meistens wurden diese Salze in sehr concentrirten Lösungen gebraucht.

Da es bei der Bestimmung von der Brauchbarkeit dieser Stoffe als Reagentien zur Erkennung einiger Opiumalkaloïde von Belang war, auch das Verhältniss anderer Alkaloïde zu kennen, habe ich ausser den sechs Opiumbasen: Morphin, Codeïn, Thebaïn, Papaverin, Narcotin und Narceïn, auch noch vielen anderen Alkaloiden nachgeforscht, wie Caffeïn, Cocaïn, Atropin, Pilocarpin, Coniin, Strychnin, Brucin, Chinin, Cinchonin und Cinchonidin, bei letztgenannten aber allein mit der Lösung von Natriumacetat. Keines von diesen Alkaloïden wird dabei, wie sich vermuthen liess, freigemacht und präcipitirt, nur erhält man bei den Chinabasen, wenn die Lösung von Natriumacetat sehr wenig alkalisch reagirt, wie mit dem gewöhnlichen Handelssalze wohl fast immer der Fall ist, eine mehr oder weniger starke Ausscheidung. Wenn man also die Anwesenheit dieser Chinaalkaloïde vermuthet oder nicht überzeugt ist, dass sie in dem untersuchten Stoffe abwesend sind, muss man vorher das Natriumacetat durch vorsichtige Beifügung von Essigsäure neutralisiren. Durch eine derartige neutralisirte Lösung werden, soweit mir bekannt ist, keine anderen Alkaloïde präcipitirt, als die drei schwachen Opiumbasen: Papaverin, Narcotin und Narceïn.[1]

---

1) Eine Ausnahme scheint gemacht werden zu müssen für die künstlich bereitete Base Cymidin: $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ NH^2 \\ C^3H^7 \end{cases}$, die nach Oskar Wid-

Diese schwachen Opiumbasen werden sowohl durch die neutralisirte oder sogar schwach sauer gemachte Natriumacetatlösung präcipitirt, wie auch durch die gewöhnliche, auf Lackmus sehr schwach alkalisch reagirende Lösung. Keine von beiden Lösungen üben einen Einfluss auf die starken Opiumbasen aus, so dass wenn man allein mit Opiumbasen zu schaffen hat, man die gewöhnliche, nicht neutralisirte Natriumacetatlösung gebrauchen kann, welche die Ausscheidung schneller und vielleicht auch noch ein wenig empfindlicher zu Stande bringt. Von den Salzen der sechs Opiumbasen gebrauchte ich Lösungen von verschiedener Stärke, nämlich von 2 Proc. bis $^{1}/_{400}$ Proc. Nur vom Narceïnhydrochlorid, das sehr schwer löslich ist in kaltem Wasser, gebrauchte ich als stärkste Lösung eine, die 1 : 175 enthielt. Zu 5 — 10 ccm dieser Lösungen fügte ich tropfenweise 1 — 2 ccm von den Alkalisalzlösungen und beobachtete die dabei vorkommenden Erscheinungen genau.

Was die Fällbarkeit betrifft, fand ich Folgendes:

a. Durch all die genannten Alkalisalze werden präcipitirt: Narcotin, Papaverin und Narceïn.

b. Nur durch Natriumsalicylat und — Hydrocarbonat: Thebaïn.

c. Durch keines der erwähnten Salze werden gefällt: Morphin und Codeïn.

Eine nähere Untersuchung der Präcipitate — und auch die später zu erwähnenden quantitativen Bestimmungen — hat dargethan, dass Narcotin, Papaverin und Narceïn als reine Basen und nicht als Acetate (resp. andere Salze mit organischen Säuren) präcipitirt werden.

Wenn wir schon früher, auf Grund von bekannten Eigenschaften, zwei Gruppen, jede von drei Alkaloïden, angenommen haben, nämlich von schwachen Basen: Narcotin, Papaverin und Narceïn, und von starken Basen: Morphin, Codeïn und Thebaïn, sehen wir die Richtigkeit dieser Auffassung auch durch das Verhältniss dieser Alkaloïdsalze den Alkalisalzen mit organischen Säuren gegenüber bestätigt. Und ebenso wie bei der physiologischen Wirkung dieser Basen gelinde Uebergänge zu beobachten sind, Stoffe, welche

---

mann (Ber. 1882. p. 168) aus der neutralen Lösung durch Natriumacetat gefällt wird. Diese Base ist aber im freien Zustande eine farblose, ölartige Flüssigkeit.

neben oder nach der narcotischen Wirkung auch noch einen excitirenden Einfluss ausüben, so giebt es auch hinsichtlich der hier gemeinten chemischen Eigenschaft — die Alkalinität — gelinde Uebergänge. Hat man doch hier das Thebaïn als Bindeglied zwischen den schwächeren und stärkeren Basen, da es, wie die ersten, durch Natriumhydrocarbonat präcipitirt wird, doch — in Uebereinstimmung mit den stärkeren Basen — nicht durch die Alkalisalze mit organischen Säuren, aber mit scheinbarer Ausnahme des Natriumsalicylats. Mit scheinbarer Ausnahme, weil hier — wie nähere Untersuchung uns lehrte und wie wir später noch besprechen werden — in der That keine Abscheidung von freiem Thebaïn, sondern eines sehr schwer löslichen Thebaïnsalicylats stattfindet.

Dass wir nun im Thebaïn — sofern es durch $NaHCO^3$ gefällt wird, eine Annäherung an die schwachen Basen finden, stimmt auch mit dem von Dragendorff erwähnten Factum, dass auch diese Base durch Chloroform der sauren Lösung entzogen werden kann. Dragendorff sagt:[1] „Uebrigens entzieht, wie schon früher gesagt, Chloroform schon der sauren schwefelsauren Lösung die Alkaloïde Narcotin, Thebaïn, Papaverin und Narceïn.

Wenn wir die sechs Opiumalkaloïde nach den Moleculargewichten oder der Moleculgrösse ordnen:

Morphin — $C^{17}H^{19}NO^3$,
Codeïn — $C^{18}H^{21}NO^3$,
Thebaïn — $C^{19}H^{21}NO^3$,
Papaverin — $C^{21}H^{21}NO^4$,
Narcotin — $C^{22}H^{23}NO^7$,
Narceïn — $C^{23}H^{29}NO^9$,

so ergiebt sich, dass die ersten drei Glieder dieser Reihe die starken, die letzten drei die schwachen Basen sind und dass das Thebaïn, das hinsichtlich seiner Alkalinität zwischen den starken und schwachen Basen steht, auch durch sein Moleculargewicht eine Stelle zwischen dem starken Codeïn und dem schwachen Papaverin einnimmt. So obenhin betrachtet, könnte man also geneigt sein, einen Verband zu sehen zwischen Moleculargewicht und Alkalinität der Opiumbasen.

Indem wir in diesem Augenblicke diese Frage ausser Betracht lassen wollen, müssen wir doch bemerken, dass unseres Erachtens

1) l. c. p. 221.

das Morphin keine stärkere Base als Codeïn, und dass auch das Narceïn keine schwächere Base als Narcotin ist.

Nachdem ich ermittelt, dass nur Narcotin, Papaverin und Narceïn durch die Alkalisalze mit organischen Säuren präcipitirt werden, habe ich für diese Base die Empfindlichkeit der Reaction näher untersucht. Da ich zugleich in Erfahrung gebracht hatte, dass, mit geringen Unterschieden in Empfindlichkeit u. s. w., die genannten Alkalisalze sich auf gleiche Weise verhalten, habe ich dabei fast nur eine concentr. Natriumacetatlösung benutzt.

Narcotin. Da die Löslichkeit dieses Alkoloïds im Wasser bei 20° C. 1 : 25000 angegeben wird, und da bei der Reaction freies Narcotin abgeschieden wird, war es schon a priori wahrscheinlich, dass ich eine grosse Empfindlichkeit finden würde. Bei Lösungen, die 1 Theil (an Salzsäure gebunden) Narcotin auf 5000 (oder weniger) Theile Flüssigkeit enthalten, erhielt ich durch einen Ueberschuss des Reagens unmittelbar ein mehr oder weniger stark weisses Präcipitat. Dieses war in all jenen Fällen stark genug, die ganze Flüssigkeit zu füllen und stark milchartig trübe zu machen; auch bei Lösungen von 1 : 10000 bis 1 : 20000 entsteht das Präcipitat noch fast unmittelbar, doch es füllt die ganze Flüssigkeit nicht mehr, sondern besteht aus isolirten, in der Flüssigkeit schwimmenden Krystallen. Bei noch verdünnteren Lösungen 1 : 30000 bis 1 : 40000 bieten sich nach einigem Stehen noch deutlich zahlreiche kleine Krystalle dar, die sich nach langem Stehen bisweilen zu schönen Bündeln von Krystallnadeln vereinen. Wenn man anstatt der gewöhnlichen, sehr schwach alkalisch reagirenden Natriumacetatlösung die vorher mit Essigsäure neutralisirte oder sehr schwach sauer gemachte Lösung benutzt, spürt man geringe Unterschiede in der Weise und Schnelligkeit der Entstehung des Niederschlages, doch jedenfalls kann man die Empfindlichkeit dieser Reaction, die Empfindlichkeitsgrenze, auf 1 : 40000 veranschlagen.

Wenn die vorerwähnte Ziffer für die Löslichkeit des Narcotins im Wasser (1 : 25000) richtig ist, so folgt daraus also, dass die Löslichkeit durch die Anwesenheit von Natriumacetat in der Flüssigkeit noch beträchtlich abnimmt.

Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist mithin so gross, dass sie den übrigen schärfsten Reactionen, wie NH^3, Jodjodkalium, Jodquecksilber, Jodkalium u. s. w. gleichkommt, oder dadurch nur sehr wenig übertroffen wird, während sie vor diesen allgemeinen Alka-

loïdreactionen voraus hat, dass sie eine für Narcotin charakteristische Reaction ist, indem man sich bald überzeugen kann, dass, namentlich aus sehr verdünnten Lösungen, Papaverin und Narceïn in ganz verschiedenen Formen abgeschieden werden.

Papaverin. Von der Löslichkeit des Papaverins in Wasser fand ich keine Ziffern erwähnt, meistens heisst es: unlöslich in Wasser. Eine Anzahl Versuche mit Lösungen verschiedenartiger Stärke lehrten Folgendes:

Lösungen, die 1 Theil (an HCl gebunden) Papaverin in 5000 (oder weniger) Theilen Wasser enthalten, werden noch direct präcipitirt, die verdünntesten aber anfangs sehr schwach, die stärkeren unmittelbar in der Form eines dicht aneinander geschlossenen feinen Präcipitats, das sich aber bei langem Stehen unter Klärung der Flüssigkeit zu prächtigen fächer- oder rosettenförmigen Bündeln von äusserst feinen Krystallnadeln zusammenfügt. In den verdünnteren Lösungen 1 : 6000 bis 1 : 30000 entsteht das Präcipitat nicht mehr unmittelbar nach der Beifügung, sondern kürzere oder längere Zeit danach (10 Minuten bis 24 Stunden), je nach der Verdünnung der Lösung. Auch hier kann man die Grenze der Empfindlichkeit getrost auf 1 : 30000 stellen.

Narceïn. Die Löslichkeit des reinen Naceïns im Wasser wird sehr verschieden angegeben, in kaltem Wasser 1 : 375 (Pelletier, 14 °C.), 1 : 945 (Petit), 1 : 1285 (Hesse, 13 °C.), in kochendem Wasser soll es sehr leicht (Anderson) oder leichter (1 : 230 nach Pelletier) löslich sein, um bei Erkaltung wieder abgeschieden zu werden. Jedenfalls ist die Löslichkeit eine viel grössere und konnte ich also hier — es sei denn, dass diese Löslichkeit durch die Anwesenheit von Natriumacetat in der Flüssigkeit sehr abnahm — nicht die grosse Empfindlichkeit erwarten, die ich bei den beiden vorigen Alkaloïden vermuthet und gefunden hatte. Hierzu kommt noch, dass eben die Narceïnsalze auch sehr schwer löslich sind im Wasser und die kalt gesättigte Lösung nach langem Stehen jedesmal noch einen Theil niederschlägt. Bei zwei verschiedenen Bestimmungen von der Löslichkeit des Hydrochlorids im Wasser fand ich resp. 1 : 172 und 1 : 263 (d. i. ungefähr 1 : 200 und 1 : 300 reines Narceïn). Was sich später aus der kalt gesättigten Lösung niederschlägt, enthielt, wie sich ergab, auch nur wenig Chlor mehr, so dass wir

dabei nicht mit einer Abscheidung des Salzes, sondern mit einer langsam fortschreitenden Zersetzung zu schaffen haben. Aus ungefähr 250 ccm Lösung, die 1 : 263 enthielt, konnte ich nach einige Tage Stehen von neuem 0,070 g Präcipitat sammeln, das nur geringe Chlorreaction gab. Danach blieb die — nun mehr freie Säure enthaltende — Lösung klar.

Bei der Untersuchung mit der kalt gesättigten Lösung, die 1 Theil (an HCl gebunden) reines Narceïn in 200 Theilen Lösung enthielt, wurde nur durch die Lösung von Natriumsalicylat unmittelbar eine Trübung und bald darauf ein tüchtiges Präcipitat hervorgebracht, durch alle übrigen genannten Salze wird anfangs keine Veränderung verursacht, aber die Abscheidung in zierliche, feine Nädelchen fängt erst nach einigem Stehen an und nimmt 24 Stunden lang zu.

Zu der schnelleren Fällung durch Natriumsalicylat gesellte sich auch die Abscheidung ganz verschiedenartig gebildeter Krystalle. Während die durch die übrigen Salze abgeschiedenen Krystalle äusserst feine, lose in der Flüssigkeit schwimmende, glänzende Nadeln waren, bestand das durch Natriumsalicylat gebildete Präcipitat aus kurzen, dicken Säulen, die sich fest an die Wände der Röhre hängten. Dieser Unterschied in Schnelligkeit der Abscheidung und Krystallform liess mich vermuthen, dass die Reaction im letzterwähnten Falle nicht dieselbe war, wie im erstgenannten. Ich vermuthete, dass auch hier, wie beim Thebaïn, ein schwer lösliches Salicylat sich bildete und sich abschied; in der That konnte ich in den gut abgewaschenen und in kochendem Wasser gelösten Krystallen Narceïn und Salicylsäure nachweisen.

Die durch Natriumacetat, Ammoniumoxalat u. s. w. abgeschiedenen Krystalle enthalten aber, wie die Untersuchung mich lehrte, keine Essigsäure oder Oxalsäure, sondern bestanden aus reinem Narceïn. Die Empfindlichkeitsgrenze, die hier nicht so genau bestimmt wurde, liegt ungefähr bei 1 : 600.

Thebaïn wird durch die Alkalisalze mit organischen Säuren nicht als solches abgeschieden, wohl aber durch Natriumhydrocarbonat. Es giebt aber, wie ich schon bemerkte, mit Natriumsalicylat ein Präcipitat von sehr schwer löslichem Thebaïnsalicylat.

Da diese Eigenschaft mir verwendbar vorkam für die Trennung (s. unten) dieses Alkaloïds aus Gemengen mit anderen Opiumbasen,

habe ich die Löslichkeit dieses gut krystallisirten Salzes in Wasser, sowie die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction näher untersucht. Ich fand dabei, dass die gesättigte Lösung in Wasser 0,1328 Proc. Salicylat enthielt, d. i. 1 : 753, und dass die Lösung durch Beimischung concentrirten Natriumsalicylats wieder trübe wurde und allmählich eine neue Quantität Krystalle fällte, woraus also folgt, dass die Löslichkeit in dieser Salzlösung beträchtlich geringer ist, als in reinem Wasser. Dieser Umstand ist auch Ursache, dass man für die Empfindlichkeit der Thebaïnreaction mit Natriumsalicylat eine viel günstigere Ziffer findet, als man aus dem Löslichkeitsverhältniss ableiten würde. In der That erhielt ich bei Lösungen, die 1 : 2000 enthielten, noch ein krystallinisches Präcipitat, das aber bei dieser Verdünnung erst nach langem Stehen gefällt wurde. Sehr wahrscheinlich wird diese Empfindlichkeit noch etwas grösser werden, wenn man für die Fällung ein noch reichlicheres Quantum Natriumsalicylat beifügt, als ich that.

Bevor ich diesen Theil meiner Mittheilung abbreche, wünsche ich noch zu bemerken, dass die Lösungen von Narcotin- und Papaverin-Hydrochlorid, welche so verdünnt sind, dass sie sogar in 24 Stunden kein Präcipitat mehr liefern, mit Natriumacetat, in demselben Zeitraum noch eine äusserst geringe, doch gut wahrnehmbare Abscheidung von Krystallen geben können mit Ammoniak und Natriumhydrocarbonat. Während diese beiden Stoffe bei Narcotin und Papaverin also das sehr empfindliche Reagens „Natriumacetat“ noch einigermaassen übertreffen, stehen sie bei Narceïn an Empfindlichkeit dem Acetat nach. Die Lösung 1 : 300, welche mit Natriumacetat in 24 Stunden einen dicken Niederschlag erzeugte, wurde in der nämlichen Zeit durch $NaHCO^3$ nur schwach, durch NH^3 gar nicht (wohl ein wenig nach einigen Tagen) gefällt, indem in beiden letztgenannten Fällen die Flüssigkeit sich gelb färbte, wahrscheinlich in Folge einer Zersetzung.

II. Ueber die Brauchbarkeit der Alkalisalze mit organischen Säuren zur quantitativen Bestimmung der Opiumalkaloïde.

Für diesen Theil meiner Untersuchung genügte es nicht, zu wissen, dass meine Alkaloïdsalze rein waren, sondern ich musste ausserdem die Zusammensetzung, speciell den Procentgehalt reinen Alkaloïds in diesen Salzen kennen.

Daher bestimmte ich — auch in Rücksicht auf spätere Untersuchungen — den Wasser- und Salzsäuregehalt von jedem der sechs Salze und erhielt alsdann durch Abziehung den Gehalt reinen Alkaloïds. Auch bei dieser Untersuchung zeigte sich mir, dass die Zusammensetzung meiner Alkaloïdsalze nur unerheblich verschieden war von den normalen Salzen, wie aus der folgenden Tabelle erhellt, worin ich die von mir berechneten und gefundenen Ziffern neben die der normalen Salze gestellt habe.

Salze. Name und Zusammensetzung.		H^2O Proc.		HCl Proc.		Alkaloïd Proc.	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Norm.	Gef.
Morphin-Hydrochl.:	$C^{17}H^{19}NO^3,HCl + 3$ aq.	14,4	12,387	9,7	9,803	75,9	77,810
Codeïn:	$C^{18}H^{21}NO^3,HCl + 2$ aq.	9,69	8,30	9,825	9,782	80,485	81,918
Thebaïn:	$C^{19}H^{21}NO^3,HCl +$ aq.	4,924	2,00	9,982	10,092	85,094	87,238
Papaverin:	$C^{21}H^{21}NO^4,HCl$	0,00	0,00	9,425	9,809	90,575	90,191
Narcotin:	$C^{22}H^{23}NO^7,HCl + 1\frac{1}{2}$ aq.	5,666	5,579	7,660	7,718	87,00	86,703
Narceïn:	$C^{23}H^{29}NO^9,HCl + 2\frac{1}{2}$ aq.	8,264	5,000	6,703	6,908	85,033	88,092

Narcotin. Das Narcotin-Hydrochlor., das ich bei diesen Proben benutzte, enthielt also nach meiner Berechnung (aus der Bestimmung des H^2O- und HCl-Gehalts) 86,703 Proc. wasserfreies Alkaloïd. Bei einer directen Bestimmung des Narcotingehalts durch Fällung mit Ammoniak fand ich darin 85,484 Proc., d. i. 98,59 Proc. der berechneten Quantität. Dass die aus meiner quantitativen Bestimmung durch Präcipitation mit Ammoniak abgeleitete Ziffer nicht so zuverlässig ist, wie die vorerwähnte berechnete, folgt auch aus dem nächstfolgenden Versuch.

Eine Lösung von 204 mg vollkommen trocknen und reinen Narcotins in ungefähr 60 ccm Wasser mit der erforderlichen Quantität Salzsäure lieferte bei der Präcipitation mit Ammoniak 200 mg Narcotin oder 98 Procent der genommenen Quantität. Es ergiebt sich also, dass man für diese Gewichtsquantität und Verdünnung einen Fehler von 2 Proc. macht, woraus auch folgt, dass meine Narcotinbestimmung im Salze nach angebrachter Correction ein Beweis ist für die berechnete Ziffer 86,703 Proc. Bei meinen Proben nahm ich gewöhnlich das Narcotin-Hydrochlor., doch werde ich bei den unten zu erwähnenden Versuchen stets die darin vorkommende Quantität reinen Narcotins angeben.

Bei der Ausführung einer ersten Bestimmung zeigte sich mir schon gleich, dass die zur vollständigen Fällung erforderte Quantität Natriumacetat viel grösser ist, als die, welche berechnet wird aus der Formel:

$$C^{22}H^{23}NO^{7}, HCl + CH^{3}COONa = NaCl + C^{22}H^{23}NO^{7} + CH^{3}COOH.$$

Um ein günstiges Resultat zu erzielen, musste man wenigstens den doppelten, besser einen noch grösseren Ueberschuss des Präcipitationsmittels benutzen. Es zeigt sich — und dies stimmt auch mit meiner Erfahrung über die Löslichkeit des Narcotins in verdünnter Essigsäure —, dass die freie Essigsäure (siehe die Formel) immer noch einigermaassen lösend einwirkt auf das niedergeschlagene Narcotin, was nicht oder in äusserst geringem Maasse der Fall ist, wenn diese Essigsäure frei wird neben einem Ueberschuss von Natriumacetat. Die Vorstellung der erwünschten Reaction ist deshalb:

$$C^{22}H^{23}NO^{7}, HCl + n\,CH^{3}.COONa = NaCl + C^{22}H^{23}NO^{7}$$
$$+ n - 1\,CH^{3}COONa + CH^{3}COOH,$$

wobei die freie Essigsäure gebunden wird durch das überschüssige Acetat. Den Beweis dafür liefert Probe Nr. 1 im Verband mit allen folgenden, die ich hier erwähnen werde:

1) 20 ccm Lösung mit 283,6 mg Narcotin, präcipitirt mit 1 ccm 10 procent. Natriumacetatlösung, nach 24 Stunden abfiltrirt, abgewaschen und getrocknet:

gefunden Narcotin: 237,6 mg oder 83,779 Proc.

Aus dem sauer reagirenden Filtrat wurde durch Ammoniak noch ein Theil gefällt, nämlich 37 mg, so dass ich im Ganzen zurückgefunden hatte 274,6 mg oder 96,83 Proc.

2) 20 ccm Lösung mit 283,6 mg N, präcipitirt mit 10 ccm 10 procent. Acetatlösung, nach 24 Stunden filtrirt, sind

gefunden, Narcotin:	271 mg oder 95,56 Proc.
Aus dem Filtrat durch Ammoniak noch abgeschieden, Narcotin:	4 -
	275 mg oder 96,967 Proc.

3) 100 ccm Solution mit 867 mg N, präcipitirt mit 20 ccm von derselben Acetatlösung; nach 24 Stunden werden gesammelt:

	822 mg oder 94,81 Proc.
Aus dem Filtrat durch NH^3 noch	42 -
	864 mg oder 99,654 Proc.

(Dass im Filtrat dieser zweiten Fällung (die mit NH^3) in der That noch Narcotin anwesend war (die ermangelnden 3 mg), wurde noch erwiesen durch die sehr schwache Trübung, welche in der vorher sauer gemachten Flüssigkeit durch Jodquecksilber-Jodkalium und durch Jodwismuth-Jodkalium verursacht wurde.)

4) 8 ccm Lösung mit 320 mg N, präcipitirt mit 20 ccm Acetatlösung, nach 16 Stunden werden abfiltrirt u. s. w.

	313 mg oder 97,812 Proc.
Aus dem Filtrat durch Ammoniak noch	3,7 -
	316,7 mg oder 98,968 Proc.

5) 20 ccm Lösung mit 174 mg. N, präcipitirt mit 5 ccm Acetatlösung.

Nach 24 Stunden werden gesammelt: 171 mg oder 98,275 Proc. Das Filtrat wird nicht weiter untersucht.

6) 30 ccm Lösung mit 400 mg N, präcipitirt mit 20 ccm Acetatlösung.

Nach 24 Stunden werden gesammelt: 382 mg oder 95,5 Proc.

7) 20 ccm Lösung mit 270,8 mg N, präcipitirt mit 10 ccm Acetatlösung.

Nach 48 Stunden werden gesammelt: 264 mg oder 97,5 Proc.

Wenn wir von diesen sieben Bestimmungen die erste, wobei augenscheinlich zu wenig Acetat beigefügt war, trennen, so findet man als Durchschnitt von sechs Bestimmungen, dass durch einen Ueberschuss von Natriumacetat präcipitirt werden 96,576 Proc. des vorräthigen Alkaloïds. Durchschnittlich macht man also einen Fehler von 3,424 Proc., der im ungünstigsten Fall steigen kann bis 5,19 Proc., im günstigsten Fall sinken kann bis 1,725 Proc.

Das im Filtrat zurückbleibende Narcotin kann fast ganz zurückgewonnen werden durch Präcipitation mit Ammoniak, fügt man dieses hinzu, so werden durchschnittlich abgeschieden: 98,105 Proc., d. i. wieder das Quantum, das wir auch bei directer Bestimmung mit Ammoniak gefunden hatten.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass man da, wo keine anderen durch Ammoniak fällbaren Stoffe neben dem Narcotin vorkommen, diesem Präcipitationsmittel den Vorzug vor dem Acetat geben wird. Letzteres entnimmt aber gerade sein Interesse und seine Brauchbarkeit dem Umstande, dass es das Narcotin aus einer schwach

sauern Lösung abscheidet, worin alle andern Alkaloïde, mit Ausnahme des Papaverins und des Narceïns, gelöst bleiben.

Papaverin. Zu den Bestimmungen dieses Alkaloïds wurde angewandt das vorerwähnte Hydrochlorid, das nach der Berechnung 90,191 Proc. reines Papaverin enthielt. Bei der directen Bestimmung mit Ammoniak fand ich in einer Quantität dieses Salzes, die nach der Berechnung 200 mg Papaverin enthielt, 199,5 mg oder 99,75 Proc.

Dass die Fällung hier in der That vollkommen genannt werden kann, zeigte sich mir daraus, dass das Filtrat — nachdem es mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht war — nicht mehr präcipitirt wurde durch die sehr empfindlichen Reagentien Jodjodkalium und Bromwasser. Bei den Bestimmungen mit Natriumacetat gebrauchte ich stets die 10procentige Lösung, ausser bei Nr. 5 und 6, und filtrirte nach 24 oder 48 Stunden: aus dem Filtrat konnte dann immer noch ein kleiner Rest durch Ammoniak abgeschieden werden. Die Resultate ergeben sich aus der folgenden Tabelle:

Quantität Lösung.	Gehalt Reines Papaverin.	Quantität Acetatlösung.	Zurückgef. in mg	Zurückgef. in Proc.	Aus dem Filtrat durch NH^3	Summa.
1) 30 ccm	348,13 mg	20 ccm	340	97,664	—	—
2) 40 -	194,26 -	20 -	188	96,783	4,5 mg	99,094 Proc.
3) 35 -	359,00 -	25 -	350,2	97,550	3,5 -	98,524 -
4) 50 -	392,30 -	50 -	379,5	96,737	5,5 -	98,139 -
5) 50 -	286,30 -	10 - (20 Proc.)	281,0	98,148	—	—
6) 50 -	324,68 -	10 - (40 -)	315,0	97,018	—	—

Durchschnittlich wurden also durch Fällung mit Natriumacetat abgeschieden 97,317 Proc., d. i. ein durchschnittlicher Fehler von 2,683 Proc., der im ungünstigsten Falle bis 3,263 Proc. stieg, und im günstigsten Falle herabsank bis 1,852 Proc. Zieht man in Betracht, dass zur Abwaschung des Präcipitats durch Natriumacetat bei jeder Probe ungefähr 40 bis 50 ccm Wasser gebraucht wurden, so dass bei Versuch 2, 3 und 4 resp. etwa 100, 100 und 150 ccm Flüssigkeit erzielt wurden, woraus durch Ammoniak noch resp. 4,5, 3,5 und 5,5 mg Papaverin abgeschieden werden konnten, so kann man annehmen, dass 100 ccm Filtrat plus Waschwasser durchschnitt-

lich noch 4 mg Papaverin enthalten (fällbar durch NH^3) und dass auch die Löslichkeit des Papaverins in dieser Flüssigkeit 1 : 25000 beträgt. Für die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction mit Natriumacetat auf Papaverin fanden wir (siehe oben) 1 : 30000; dass diese Ziffern sich nicht widersprechen, sondern vielmehr sich gegenseitig bestätigen, wird man zugeben müssen, wenn man in Betracht zieht, dass im ersten Falle das gefällte Papaverin auch mit reinem Wasser in Berührung kam, das augenscheinlich ein etwas grösseres lösendes Vermögen besitzt, als die Natriumacetatsolution, womit das Papaverin bei der Reaction im Contact blieb.

Narceïn. Auch das Narceïn gehört, wie wir schon nachgewiesen haben, zu den schwachen Basen, die durch Natriumacetat aus der Lösung abgeschieden werden. Während Narcotin und Papaverin sich bei dieser Präcipitation an den Boden und an die Wände des Becherglases hängen, so dass die vollständige Sammlung ziemlich lästig ist und den Gebrauch eines Rührstabes mit Gummiring erfordert, erhält man bei der Fällung des Narceïns prächtige, feine, glänzende Nadeln, die lose in der Flüssigkeit schwimmen und unschwer auf das Filter gebracht werden können.

Die Präcipitation findet hier denn auch — sogar bei Lösungen von $^1/_2$ Procent — nicht unmittelbar statt, sondern beginnt erst nach einigen Minuten und ist erst nach 24 bis 48 Stunden vollkommen.

Wie wir schon bei der qualitativen Untersuchung bemerkt haben, ist Narceïn viel mehr löslich in Wasser und wässerigen Flüssigkeiten, als Narcotin und Papaverin, so dass auch hier weniger günstige Resultate bei einer quantitativen Bestimmung zu erwarten waren, als bei den zwei genannten Basen. Es sei hier aber bemerkt, dass man gerade bei Narceïn durch Fällung mit Ammoniak oder Natriumhydrocarbonat noch ungünstigere Resultate erzielt.

Das zu diesen Experimenten verwandte Salz enthielt 88,092 Proc. reines Narceïn. Statt der Natriumacetatlösung gebrauchte ich hier, um die Flüssigkeit nicht weiter zu verdünnen, das trockene Salz, das sich direct in der Narceïnsolution löste. Die Abscheidung stellte sich nach einiger Zeit ein und das Präcipitat wurde nach 48 Stunden gesammelt und gewogen.

1) 50 ccm gesättigte Lösung mit 167 mg Narceïn, gefällt mit 2 g Natriumacetat. Das gesammelte Präcipitat wog 33 mg oder ungefähr 20 Proc. der genommenen Quantität. Filtrat und Waschwasser, zu-

sammen gegen 100 ccm, wurden jetzt bis auf ein kleines Volumen eingedunstet und die Flüssigkeit von neuem ruhig hingestellt. Es schied sich bei Erkaltung noch eine grosse Quantität, nämlich 75 mg, Narceïn ab, so dass ich im Ganzen von den genommenen 167 mg 108 mg oder 64,67 Proc. zurückerhalten hatte.

Wahrscheinlich hätte ich durch abermalige Eindunstung noch eine kleine Quantität aus dem Filtrat und Waschwasser zurückgewinnen können, allein man wird hier durch die nicht zu umgehende Abwaschung mit Wasser immer einen erheblichen Verlust erleiden.

Zur quantitativen Bestimmung des Narceïns kann diese Methode also schwerlich in Betracht kommen, doch für die Trennung bei der qualitativen Untersuchung ist die Reaction von einigem Interesse; wir kommen darauf später — bei der Trennung — noch zurück.

Thebaïn bildet, wie wir gesehen haben, den Uebergang von den schwachen zu den starken Basen, steht aber, insofern es durch keines der Alkalisalze mit organischen Säuren als solches abgeschieden wird, mehr auf der Seite der starken Basen. Mit den schwachen Basen hat es die Fällbarkeit durch Natriumhydrocarbonat gemein. Weiter bildet es ein sehr schwer lösliches Salicylat und kann als solches abgeschieden werden. Da die Löslichkeit des Thebaïnsalicylats im Wasser 1 : 750 beträgt, in Lösungen, welche viel freies Natriumsalicylat enthalten, nur 1 : 2000, glaube ich, dass diese Verbindung ausser zur Erkennung auch zur Trennung der Basen von Wichtigkeit ist. Hesse,[1] der eine Anzahl Thebaïnsalze beschrieben hat, giebt an, dass die Löslichkeit des Thebaïnmeconats im Wasser bei 20° C. 1 : 304 beträgt, die des sauern Tartrats im Wasser von der nämlichen Temperatur 1 : 130, und er benutzte alsdann diese Eigenschaft[2], um das Thebaïn als Thebaïnbitartrat von anderen Alkaloïden zu trennen. Im Thebaïnsalicylat nun haben wir eine viel schwerer lösliche Verbindung, wodurch also die Abscheidung vollständiger geschehen muss, als durch Weinsäure. In Rücksicht hierauf stellten wir auch eine vorläufige Untersuchung des Thebaïns an. Das dabei benutzte Salz war das in der Tabelle erwähnte und enthielt also nach meiner Berechnung 87,238 Proc. reinen Thebaïns. Eine Analyse des Thebaïnsalicylats habe ich bis heute noch nicht

1) Ann. de Chem. u. Pharm. CLIII (1870), p. 64.
2) Ann. de Chem. et Pharm. VIII. Suppl.-Bd. (1872), S. 265.

gemacht, aber es kommt mir auf Grund einzelner Angaben nicht zu kühn vor, vorläufig anzunehmen, dass die Zusammensetzung ist ($C^{19}H^{21}NO^{3}, C^{6}H^{4}.(OH)COOH$), woraus also folgt, dass 449 Theile dieses Salzes 311 Theile reines Thebaïn enthalten.

Drei Bestimmungen, von denen eine von meinem Assistenten Herrn Dr. v. d. Moer, während zwei von mir selbst ausgeführt wurden, gewährten folgendes Resultat:

1) 75 ccm Lösung mit 390,8 mg [an HCl gebunden] Thebaïn, präcipitirt mit 1,25 g Natriumsalicylat, erzeugten ein Präcipitat, das nach 24 Stunden abfiltrit, abgewaschen, getrocknet und gewogen 515 mg betrug d. i = 357 mg oder 91,351 Proc. reines Thebaïn. Das Abwaschwasser verursachte in der zuerst abgelaufenen Flüssigkeit, worin ein Ueberschuss von Natriumsalicylat war, eine Trübung in Folge des grossen Unterschiedes der Löslichkeit in dieser Salzlösung und in reinem Wasser.

2) 25 ccm Lösung mit 271 mg. Thb, präcipitirt mit 0,5 g Natriumsalicylat, nach 48 Stunden abfiltrirt u. s. w.; gefunden 355 mg Salicylat = 245 mg Thebaïn oder 90,4 Procent.

3) 40 ccm Lösung mit 349 mg Thb, präcipitirt mit 10 ccm 5 procent. Lösung von Natriumsalicylat gaben 468,2 mg Thb-Salicylat = 324,3 mg Thb oder 92,92 Proc.

Der Durchschnitt der drei Bestimmungen ergab also vom genommenen Thebaïn in der Form von Salicylat: 91,56 Proc. Aus der indessen gemachten Erfahrung über die geringere Löslichkeit des Salicylats in starker Salzlösung können wir aber mit ziemlich grosser Sicherheit folgern, dass man bei dem Gebrauch eines sehr grossen Ueberschusses des Natriumsalicylats die Flüssigkeit beinahe vollkommen von Thebaïn wird befreien können. Wir kommen hierauf noch bei der Besprechung der Trennung zurück.

Schliesslich will ich hier noch hinzufügen, dass Herr v. d. Moer bei einer Bestimmung des Thebaïngehalts durch Fällung mit Natriumhydrocarbonat kein günstigeres Resultat erzielte. 20 ccm Lösung mit 261,714 mg Thb, präcipitirt mit 15 ccm 5 procent. $NaHCO^{3}$-Lösung, ergaben nämlich 235,9 mg Thb = 90,13 Proc.

Mit der Lösung von Sal. Seignette und mit der von freier Weinsteinsäure erzielte er in den Lösungen, die $^{1}/_{2}$ und 1 Proc. Thebaïnhydrochlor. enthielten, sogar nach sehr langem Stehen, kein Präcipitat.

Nordseebad St. Peter,
Gehalt der Luft an Kochsalz, Ozon und Mikroorganismen, Kochsalzgehalt des Wassers, Sandes und des Dünengrases.

Von H. E. Schelenz in Rendsburg.

Die Ansicht, dass die „Seeluft“ salzhaltig ist, scheint eine so feststehende zu sein, dass gelegentlich ausgesprochene, nur auf theoretische Calculation gestützte Gegenansicht bei Laien heftige Disputationen, bei Sachverständigen wenigstens anfangs missbilligendes Kopfschütteln hervorrufen konnte.

Es schien mir interessant genug, mich eingehender mit dieser Frage zu beschäftigen nnd benutzte ich einen Badeaufenthalt in dem kleinen, noch ziemlich wenig bekannten Nordseebad St. Peter, auf der Halbinsel Eiderstedt sehr günstig gelegen, dazu, den Gehalt der dortigen Luft an Kochsalz festzustellen, wie später auch noch den wirklichen Grund der Heilkraft der Seeluft im Allgemeinen zu suchen. Ich will gleich vorweg bemerken, dass die Ergebnisse meiner Versuche für das Fehlen des Kochsalzes sprechen, dass also der Glaube an die Heilkraft der Seeluft auf Grund des Kochsalzgehaltes als legendarisch, sagenhaft anzusehen ist.

Die von mir durchsuchte ziemlich umfangreiche chemische Literatur giebt keine positiven Angaben. In der zweiten Auflage von „Fehling, Handwörterbuch“ findet sich nur unter „Atmosphäre“: Salzsäure, zum Theil wohl als Kochsalz, ist in der Nähe des Meeres und von Salinen leicht nachzuweisen; derselbe Passus ist in die neueste Auflage des Werkes pure hinübergenommen, während beiderseits jede Angabe über eine wirklich angestellte Untersuchung fehlt. Eben so wenig findet sich in Liebig's Annalen, Archiv der Pharmacie und anderen Journalen und Lexicis, wie auch medicinische Werke über den Fall schweigen.

Erst neuerdings ist in der Allgemeinen medicinischen Zeitung ein Artikel, zufällig auch über St. Peter, erschienen. In diesem verficht der Verfasser, ebenfalls ein Badegast St. Peter's, Dr. Scheby-Buch, den Kochsalzgehalt der dortigen Luft. Aehnliche Behauptungen, durch keine Versuche gestützt, bringen die reclamenhaften Beschreibungen verschiedener Seebadeorte in Mosse's Bäderalmanach, während die wissenschaftlich gehaltenen, einführenden Artikel vom Salzgehalt schweigen und nur den Ozongehalt der Luft als heilkräftig preisen.

Die bezüglichen Theorien des Badepublikums decken sich völlig mit denen von Dr. Buch und den im Bäderalmanach entwickelten und stammen sicher, wenn auch indirect, daher. Es sind etwa folgende:

Der Seewind nimmt die verdunstenden salzgeschwängerten Wassertheile mit und trägt sie ans Land. Wie weit diese salzhaltige Seeluft ins Land hineinreicht, konnte ich nicht erfahren, doch soll sie etwa „7 Fuss" hoch reichen.

Je seichter und langsamer abfallend der Strand ist (wie das bei St. Peter und dem Jadebusen [1] der Fall ist) desto salzhaltiger soll die Luft (und das Seewasser) sein.

Unter diesen beiden Verhältnissen soll das Salz zu gleicher Zeit mit dem verdunstenden Wasser sich der Luft mittheilen; es soll aber auch rein mechanisch etwa in der Art, wie es bei den Zerstäubungsapparaten geschieht, aus dem Gischt der Brandungen [2] und Wogenkämme [3] durch den Wind in die Luft geführt werden.

Ferner soll Kochsalz staubförmig in die Atmosphäre kommen dadurch, dass der Wind die Salztheilchen, die nach dem Verdunsten des Wassers bei Ebbe auf den Sandbänken efflorescireu (mit dem Sand?), in die Luft entführt.

Salzgehalt der Luft (also auch der Geschmack) sollen während des Regens und nach demselben verschwinden, weil die Atmosphäre durch denselben gleichsam ausgelaugt werden soll.

Als Beweise werden der Salzgeschmack angeführt,[4] den man am Strande haben soll, und der Salzgeschmack des Dünengrases.

Das dürfte Alles sein, was das Seebadepublikum, wenn ihm die Wohlthaten des Badeaufenthaltes von Badehabitués, Badewirthen, vielleicht auch von den Aerzten gerühmt wird, zu hören bekommt. Auch mir ging es so und ich gehörte eine Zeit lang zu den Gläu-

---

1) Bäderalmanach unter Dangast: Auf Grund des durch Austrocknen des Jadebusens auskrystallisirenden Salzes muss durch die grössere Verdunstung die Luft salzhaltiger werden, eben so das Wasser salziger.

2) Dr. Scheby-Buch, Allgem. medic. Centr.-Ztg.: Der Salzgehalt der Luft, vermehrt durch die vielen wasserzerstäubenden Brandungen der umliegenden Sandbänke, ist so stark, dass man ihn deutlich mit den Lippen schmecken kann, und alles Dünengras schmeckt ausgeprägt salzig.

3) Bäderalmanach S. 187 unter Norderney: starke Beimengung von Salztheilchen, welche von den durch die Winde fortgerissenen Meerwasser nach der Verdunstung in der Atmosphäre suspensirt zurückbleibt. (sic!)

4) s. Fussnote 2. Hr. Dr. Buch will, wie er mir selbst mittheilte, den Salzgeschmack schon in Tönning, also ca. 1 Meile vom Strande, spüren!

bigen, bis ich dahinterkam, dass der Salzgeschmack doch etwas problematisch sei. Ich prüfte mich objektiv, horchte auch bei anderen Strandbewohnern herum und erfuhr, dass sehr viele von ihnen den ihnen versprochenen Salzgeschmack vermisst hatten, nachdem sie etwas skeptisch gemacht worden.

Hiermit nicht zufrieden, untersuchte ich in der Art, dass ich, wie bei der Untersuchung auf Kohlensäure etc. angegeben, Luft durch Höllensteinlösung streichen liess. Ich stellte den Versuch zweimal an. Das erste Mal saugte ich mit dem Aspirator 1000 Liter durch die Kugelröhe ohne auch nur die mindeste Spur einer Reaction zu erhalten.

Ich stellte diese Untersuchung in einem Pavillon an, der circa 250 Meter vom gewöhnlichen Fluthrande entfernt und ca. 6 Fuss über Fluthhöhe lag. Ich wiederholte den Versuch nochmals mit 350 Litern Luft, von denen ich 100 Liter an den Badekarren schöpfte, die am Strande der gewöhnlichen Fluth standen, ca. 500 Meter von dem Strande der gewöhnlichen Ebbe, ca. $2^1/_2$ Meter über dem Niveau der Ebbe (geschätzt), $^1/_2$ Meter über Fluthniveau. Auch in diesem Fall verlief der jetzt wohl in keiner Art anzufechtende Versuch völlig negativ und mir scheint, bei der Empfindlichkeit der Reactionserscheinungen zwischen Chlornatrium und Höllenstein, ist die Abwesenheit von Kochsalz in der „Seeluft" völlig nachgewiesen — vorausgesetzt, dass das Revier der Seeluft, wie wohl in Hinblick auf die Lage der Seebäder im Allgemeinen zu verlangen ist, vom Strande der See wenigstens einige Hundert Meter ins Land hineinreicht. Würde das nicht zugegeben, sondern dem Patienten Bewegung und Athmung dicht an der Brandung vorgeschrieben, so würde das gelegentlich seine grossen Unbequemlichkeiten haben, da, wie z. B. in St. Peter, das Wasser weit, sehr weit zurücktreten kann, und selbst dort wurde, wie der Versuch zeigt, kein Kochsalz eingeathmet. Ferner dürfte zu verlangen sein, dass die salzhaltige Schicht höher als „7 Fuss" reicht, da die Besucher der Seebadeorte mit Ebbe und Fluth zur Zeit der ersteren mit ihren Athmungsorganen über der salzhaltigen Schicht sich befinden würden.

Ich möchte die Heilkraft der Seeluft auf ihre absolute Reinheit und ihren Reichthum von Ozon zurückführen.

Sind die von mir angestellten, auf diese beiden Factoren bezüglichen Versuche, weil zu wenig zahlreich, auch nicht absolut maassgebend, so scheinen sie mir jedenfalls schon gewichtig genug.

Für die Abwesenheit organischer Stoffe spricht das absolute Klarbleiben der Höllensteinlösung, die sicher Reductionserscheinungen gezeigt hätte, wenn 350 Liter städtischer Luft dieselben passirt hätten.

Ich habe ferner je 5 Liter Luft und zwar bei Land- und Seewind auf ihren Gehalt an Mikroorganismen untersucht. Die Untersuchung führte ich im Wesentlichen so aus, wie sie von Hesse in den Mittheilungen des Reichsgesundheitsamts Bd. II. 1884. S. 182 angegeben ist, nur dass ich folgende, wie mir scheint, praktische Aenderungen eintreten liess.

Die Glasröhre von ca. 700 mm Länge und 35 mm Weite zog ich an dem einen Ende in eine lange, gleichmässig auslaufende Spitze aus, füllte dann die 50 ccm Nährgelatine ein und sterilisirte, verschloss mit dem Wattepfropfen und überzog die Innenseite der Röhre in der Art, wie Hesse angiebt, mit Gelatine. Bei einiger Vorsicht ist es leicht, den in der Spitze befindlichen Tropfen Gelatine nach dem weiten Ende abfliessen zu lassen. Die so vorbereiteten Röhren transportirte ich vorsichtig, eine dazu gefertigte Blechkapsel horizontal in der Hand haltend, an die See, richtete den Aspirator vor, brach die lang ausgezogene (ca. 80 mm lange) Spitze des Gelatinerohres, nachdem ich sie etwa in der Mitte behutsam angefeilt, ab und verband sie mittelst Gummischlauch schnell mit dem Aspirator, beseitigte den Wattepfropfen und liess jetzt langsam fünf Liter Wasser abfliessen, so dass sie etwa eine Stunde Zeit brauchten. Ehe ich den Hahn des Aspirators schloss, setzte ich wieder den Wattepfropfen auf die Einströmungsöffnung der Röhre, schloss den Hahn, dann den verbindenden Kautschukschlauch erst durch Zusammendrücken mit den Fingern, dann durch Zurückbiegen und Zusammenbinden.

Ich glaube entschieden, dass diese Art der Einrichtung der Röhre Vortheile vor der von Hesse angegebenen Art des Schlusses mit zwei Kautschukmembranen voraushat.

Die Untersuchung ergab bei Landwind 14 Keime, bei Seewind nur einen. Jedenfalls zeigen die beiden Versuche die viel grössere Reinheit der Seeluft im Verhältniss zu der Landluft.

In Verbindung mit oben genannten Versuchen nahm ich auch Messungen des Ozongehaltes der Luft unter verschiedenen Bedingungen vor, und zwar mit Papier, welches ich nach der von Rudeck in der Pharm. Ztg. angegebenen Art mit Jodkaliumstärkekleister

präparirte. Es war mir nicht möglich, der Kürze der mir zugemessenen Zeit wegen ein Rudeck'sches Ozonometer anzufertigen, und Herr Rudeck nicht in der Lage, mir solche abzulassen.

Ich befestigte zu meinen Untersuchungen je 3 etwa 7 mm breite und 60 mm lange Jodkaliumpapiere so an einem durchbohrten und mit einem Stück beiderseits angeschmolzenen, über den Kork einerseits etwas hervorstehendem Glasrohr ausgefüttertem Kork, dass ich dieselben in der Mitte mit einem Messer in vorher geschnittene Spalten des Korkes einklemmte. Das so entstandene, etwa schaufelradähnliche Instrumentchen befestigte ich mit einem längeren Nagel so an vor directem Licht und Regen (unter der Dachtraufe) geschützten Stellen, dass sie, dem Winde preisgegeben, sich drehten, also möglichst viel Berührungsfläche darboten. Ich befestigte die Ozonometer an den oben erwähnten Badekarren, also stundenlang in unmittelbarer Nähe der Brandung, an der sogen., auch schon erwähnten Strandhalle, am Badehôtel und an einem in den Dünen gelegenen Eiskeller (200, 600 und 700 Meter etwa von den Badekarren).

Schon eine Stunde nach der Exposition war in den allermeisten Fällen ein Violettwerden der Papiere deutlich zu constatiren, nach 12 Stunden (ich wechselte Morgens und Abends um 8 Uhr) war meist eine tief dunkelblaue Färbung eingetreten. Die Intensität der Färbung nahm ganz deutlich nach Maassgabe der weiteren Entfernung vom Strande ab, war aber auch noch am Eiskeller stets völlig deutlich erkennbar, in den meisten Fällen mindestens hell violett; dass eine Reaction nicht eintrat, habe ich nie beobachtet.

Ich habe Herrn Rudeck von meinen Papieren geschickt und war derselbe so freundlich, mir mitzutheilen, dass das Resultat sehr günstig gewesen, „so wie es in anderen Gegenden selten oder nie vorkomme“.

In Rendsburg habe ich weitere ozonometrische Messungen angestellt und ähnliche, wenn auch nicht ganz so gute Resultate gehabt, wie in St. Peter. Ich exponirte an einem Promenadenbaum dicht an dem nach Nordost gelegenen, ca. 300 Meter breiten Ober-Eiderbassin, an einem Baume an der gerade entgegengesetzt liegenden, etwa eben so breiten Unter-Eider und an einem einzelstehenden Baume vor meiner am Marktplatze liegenden Apotheke. Nur einmal in acht Tagen waren die Ozonometer vor der Apotheke ungefärbt, sonst zeigten sie regelmässig „Spuren bis viel Ozon“.

Als die Ozonanwesenheit beeinflussende Factoren erwiesen sich bei meinen Untersuchungen dieselben, wie sie schon von Schönbein und Neumann (s. Fehlings Handwörterbuch unter Atmosphäre) angegeben worden sind. Schon die mehr oder weniger starke Färbung wies auf die Windrichtung hin. Besonders die durch den über die verhältnissmässig grosse Wasserfläche streichenden Wind entstandene grössere Verdunstung des Wassers hatte eine grössere Ozonbildung und demgemäss stärkere Färbung der Papiere zur Folge, während Nebel, wassergesättigte Atmosphäre, die Verdunstung des Eiderwassers hindernd, die Ozonometer nicht färbte. Zwei in die Beobachtungszeiten in St. Peter und hier fallende nächtliche Gewitter hatten starke Ozonreactionen zur Folge; ebenso schienen dieselben Nachts stärker wie am Tage. Trockene heisse Tage scheinen die Ozonbildung ungünstig zu beeinflussen und die Färbung der Papiere vor meiner Thür, also in der Stadt mit geringerer Luftcirculation, war regelmässig schwächer, als die Färbung derselben im Freien zu gleicher Zeit.

In Ansehung der wenigstens an den Nordseeküsten ziemlich gleichen Verhältnisse scheinen meine allerdings noch wenig zahlreichen Versuche doch beweiskräftig genug für die Behauptung, dass die Seeluft im Allgemeinen

sehr rein von organischen Stoffen ist,
dass sie verhältnissmässig viel Ozon enthält,
dass anderseits Kochsalz in der Seeluft fehlt.

Ersteren beiden Factoren allein dürfte somit auch nur die anerkannte Heilkraft der Seeluft zuzuschreiben sein oder sie dürften doch die hervorragendste Rolle bei Abschätzung derselben spielen.

Es motivirt denn auch in dem oben erwähnten Badealmanach Nauheim die Wohlthaten seines Bades mit der kräftig tonisirenden, besonders in der Nähe der Gradirwerke (Wasserverdunstung) auftretenden ozonreichen Luft. Oynhausen spricht von „Gradirluft“ und Westerland (auf Sylt) von Seeluft mit ganz bedeutendem Ozon- (und Salz-) Gehalt. Ob letztgenannte Bäder entsprechende Untersuchungen anstellen liessen oder ob die Angaben sich nur auf Vermuthungen stützen, weiss ich nicht; jedenfalls konnte ich über Ozonuntersuchung in der Seeluft eben so wenig finden, wie über den Salzgehalt derselben. Eine oft geäusserte und von Dr. Buch scheinbar auch getheilte Ansicht ist die, dass das Seewasser auf einem flachen, weit hinausreichenden Strande besonders salzhaltig sein muss,

weil es das während der Ebbe efflorescirte Salz auslaugte.[1] Es ist diese Ansicht völlig plausibel, aber die auf dem Sande befindlichen Salzmengen sind im Verhältniss zu der darüber fluthenden Wassermasse so minimal, dass an eine maass- und wägbare Erhöhung des Salzgehaltes nicht zu denken ist. Der Versuch bestätigt diese Ansicht völlig.

Das Wasser des Atlantischen Ocean soll haben[2] 1,0287, das bei St. Peter geschöpfte hat 1,025 spec. Gew. Das Nordseewasser soll in 10000 Theilen enthalten[2] 343,84 Salze, darunter 255,13 Chlornatrium. Das von St. Peter enthält 338 Salze und 250 Chlornatrium.

Es sind das Zahlen, die lediglich beweisen, dass das Wasser der Nordseeküste ebenso wie an anderen Küsten eher etwas leichter und weniger salzhaltig ist, wie das der hohen See.

Es enthalten ferner 100 g Seesand (kurz nach dem Eintritt der Ebbe noch feucht gesammelt und dann getrocknet) 0,1586 Natriumchlorid. Wie viel davon sollte wohl das Seewasser aus der Oberfläche von 100 g Sand aufnehmen?

Busch spricht von dem ausgeprägt salzigen Geschmack des Dünengrases. Auch ich habe dasselbe häufig mit der Zunge untersucht, aber ohne Erfolg. Die chemische Untersuchung (in der Art angestellt, dass das Gras grob zerschnitten mit Wasser abgespült wurde) ergab auf 8,5 g trocknen Grases (noch dazu an einer Stelle gepflückt, die öfter unter Wasser stand) 0,0303 Natriumchlorid; diese auf die immerhin grosse Oberfläche von 8,5 g Gras (eine ziemliche Handvoll) vertheilt, dürften allerdings der empfindlichsten Zunge nicht zur Perception kommen. Empfindet man Salzgeschmack, so ist man sicher im Laufe des Tages unbewusst mit von Seewasser salzigen Fingern an die Lippen gekommen; ohne dass man sich dessen erinnert, hat man von Seewasser benetzte Gegenstände angefasst, Bart und Haar ist vom Baden nass u. s. w. Das und nicht der Salzgehalt der Luft sind die Quellen des Salzgeschmacks und daher offenbar die Mythe von der salzhaltigen Seeluft. Nicht sie übt die ungemein grosse, von jedem Besucher der Seebäder dankbar anerkannte wohlthätige Wirkung aus, sondern in erster Reihe das ständige Leben in der reinen, ozonreichen Seeluft, dann der dadurch gesteigerte Stoffwechsel und last not least das dolce far niente bei heimgelassenen Sorgen.

---

1) S. auch Fussnote 1 unter Dangast.

2) Dammer Wörterbuch, Angaben über die Nordsee fehlen.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Zur Prüfung des Chininsulfats. — In Sachen der in letzterer Zeit lebhaft erörterten Prüfung des Chininsulfats theilt G. Vulpius eine von de Vrij aufgefundene neue Probe, **die Chromatprobe,** mit, dabei bemerkend, dass er sich bereits mit derselben vertraut gemacht habe und bestätigen könne, dass sie neben leichter Ausführbarkeit recht genaue Resultate liefere und, was ein bemerkenswerther Vorzug sei, das dem Chininsulfate beigemischte Cinchonidin in Substanz auf die Waage bringe.

Man verfährt folgendermaassen: 5 g des Chininsulfats werden in 500 g Wasser bei Siedehitze gelöst und alsdann sogleich 1,20 g in wenig heissem Wasser gelöstes Kaliumchromat zugegeben. Im Moment des Beimischens entsteht für einen Augenblick eine gelbe Fällung, welche der Flüssigkeit das Ansehen einer Gummiguttemulsion giebt. Eine Secunde später tritt wieder völlige Aufhellung ein und nach weiteren 5 bis 10 Secunden beginnt eine prachtvolle Krystallisation sternförmig gruppirter schwefelgelber Nadeln des nach der Formel $2(C^{20}H^{24}N^{2}O^{2})H^{2}CrO^{4}$ zusammengesetzten, also krystallwasserfreien Chininchromates, welche zwar in der Hauptsache mit dem völligen Erkalten beendet ist, allein zweckmässig doch erst am folgenden Tage auf einem Filter gesammelt und mit einer mässigen Wassermenge gewaschen wird. Das Gesammtfiltrat macht man mit etwas Natronlauge ausgesprochen alkalisch gegen Phenolphtaleïn und engt die Flüssigkeit nun auf dem Wasserbade bis auf 300 g ein. Ein cinchonidinfreies Chininsulfat wird weder bei dem Zusatz von Natronlauge, noch bei dem darauffolgenden Erwärmen und Abdampfen zu einer Ausscheidung Veranlassung geben, wohl aber scheidet sich während des Erhitzens alles vorhanden gewesene Cinchonidin als solches ab, wird nach dem völligen Erkalten der Flüssigkeit auf einem sehr kleinen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen.

Eine in dieser Weise behandelte Mischung von 5 g Chininsulfat mit 0,25 g, also 5 Proc., krystallisirtem Cinchonidinsulfat lieferte mir 0,181 g Cinchonidin, entsprechend 4,88 Proc. krystallisirtem Cinchonidinsulfat, wieder und bei einem weiteren Versuch fiel das Ergebniss nur um eine Kleinigkeit weniger günstig aus. de Vrij selbt hat aus drei verschiedenen Chininsulfaten des Handels 0,197, 0,244 und 0,205 g Cinchonidin, aus je 5 g Sulfat abgeschieden, dargestellt, entsprechend einem Gehalte von 5,32, 6,59 und 5,536 Proc. Cinchonidinsulfat.

Will man sich die völlige Durchführung der ganzen Arbeit nebst Wägungen ersparen, so könnte man bestimmen, dass 2 g Chininsulfat in 200 g kochendem Wasser gelöst und in der bezeichneten Weise mit 0,5 g Kaliumchromat behandelt, nach eintägigem Stehen ein Filtrat liefern müssen, welches auf Zusatz von etwas Natronlauge weder sogleich, noch beim Einengen auf 100 g eine Trübung zeigen darf. Damit sind alle Sulfate, welche 1 Proc. Cinchonidinsalz oder mehr enthalten, ausgeschlossen. Beim Erkalten und Stehen des eingeengten Filtrates entsteht auch bei solchen mit weniger als 0,5 Proc. Cinchonidinsulfatgehalt noch Trübung und Ausscheidung. Ein Hauptvortheil dieses Verfahrens besteht darin, dass das gesammte Salz zunächst völlig in Lösung gebracht wird, also keinerlei Bestandtheile desselben sich der Einwirkung der zur Anwendung kommenden Agentien entziehen können.

Verluste an Chinin sind nicht zu fürchten, da man solches aus dem Chromate durch Uebergiessen mit Wasser und Zusatz von Natronlauge bei thunlichst niederer Temperatur, um das Zusammenballen zu verhindern, als reines Alkaloïd wieder gewinnt. Dessenungeachtet benutzt man zur Bestimmung des Chiningehaltes im Sulfat nur 2 g, verfährt sonst unter Verwen-

dung von 0,5 g Kaliumchromat wie oben beschrieben und wägt schliesslich das ausgewaschene und im Trockenschranke bei mässiger Wärme getrocknete Chininchromat. Sobald ein weiterer Gewichtsverlust nicht mehr constatirt werden kann, berechnet man das vorhanden gewesene reine Chinin, also den Chiningehalt des Sulfates unter Zugrundelegung der Aequivalentzahlen 766,5 für Chininchromat und 648 für Chinin. Man kann wohl auch direct auf 890 reines krystallisirtes Chininsulfat umrechnen, läuft aber insofern Gefahr, einen Fehler dabei zu begehen, als man möglicherweise mit einem schon etwas verwitterten Salz könnte zu thun gehabt haben.

Es liegt übrigens kein Grund vor, warum man nicht die Bestimmung des Chiningehaltes mit derjenigen des Cinchonidingehaltes verbinden und das in letzterem Falle aus 5 g Sulfat abgeschiedene Chininchromat trocknen und zur Wägung und Berechnung verwenden sollte. Unter allen Umständen aber wird man eine kleine Correctur anzubringen haben für das in der Mutterlauge verbleibende und durch das Waschwasser gelöst werdende Chininchromat. Diese Correctur beträgt 0,05 g für je 100 g des Gesammtfiltrates, und es ist die so gewonnene Zahl dem effectiv gesammelten und gewogenen Chininchromate hinzuzuzählen.

Schliesslich soll noch ein damit zusammenhängender Punkt in dem neuen Verfahren kurz erörtert werden. So gering auch die Löslichkeit des Chininchromates in Wasser sein mag, so ist sie eben doch eine bestimmte Grösse, denn bei 16° bedarf dieses Salz 2000 und bei 12° allerdings 2700 Theile Wasser zur Lösung. Indem obige Correctur hierauf die gebührende Rücksicht nimmt, so beseitigt sie zwar den Fehler, welcher sonst bei der Berechnung des Chiningehaltes entstehen könnte, so gut wie vollständig, allein ob nicht bei der nachfolgenden Ausfällung des Cinchonidins aus dem alkalisch gemachten Filtrat kleine Mengen Chinin mit niederfallen und so als Cinchonidin verrechnet werden können, werden vielfache und fortgesetzte Versuche zeigen müssen. A priori freilich ist dieser Fall nicht gerade wahrscheinlich, weil die Mutterlauge nur etwa auf drei Fünftel, eventuell auf die Hälfte ihres Gewichts eingeengt wird, was eben wieder ungefähr der Löslichkeitsdifferenz zwischen Chininchromat und dem leichter löslichen Chininhydrat entspricht. Auf der anderen Seite ist, wie de Vrij übrigens selbst andeutet, die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei sehr starkem Cinchonidingehalt auch ein aliquoter Theil von diesem sich mit Chininchromat zusammen ausscheidet. Bei den bisher untersuchten Chininsulfaten des Handels ist dieser Fall jedoch noch nicht eingetreten. Endlich werden auch noch weitere Versuche darüber Aufklärnng bringen müssen, wie sich das Cinchonin gegenüber der Chromatprobe verhält. (*Pharm. Centralh. 27, 559.*)

Zur Prüfung des Opiums. — E. Dietrich, über dessen fortgesetzte Bemühungen, die Ursachen, welche die von der Pharmacopöe acceptirte Flückiger'sche Methode der Opiumprüfung zu einer mangelhaften machen, zu erforschen, zuletzt im Novemberheft des Archivs referirt worden ist, ist jetzt, nach Beendigung vieler mit grösster Sorgfalt geführten Voruntersuchungen, in der glücklichen Lage, einen vollständig ausgearbeiteten Gang zur Untersuchung des Opiums wie der Opiumpräparate vorlegen zu können.

a. Untersuchungsgang bei Opium: 6,0 lufttrocknen Opiumpulvers macerirt man unter zeitweiligem Umschütteln mit 60,0 destillirten Wassers 12 Stunden lang und filtrirt. 50,0 des Filtrats versetzt man mit 2 ccm Normal-Ammoniak, mischt gut und filtrirt sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 bis 12 cm Durchmesser. 44,2 dieses Filtrates = 4,0 Opium versetzt man in einem genau tarirten, mit weiter Oeffnung versehenen Erlenmeyer'schen Kölbchen mit 10,0 Aether, fasst das Kölbchen am Hals und bringt den Inhalt ungefähr eine Minute lang in schaukelnde Bewegung (man schwenkt die Flüssigkeit), so dass eine vollständige Aethersättigung des Opiumauszuges stattfindet. Man fügt nun 4 ccm Normal-Ammoniak hinzu, mischt wieder durch Umschwenken und stellt 6 Stunden bei Zim-

mertemperatur zurück. Nach dieser Zeit bringt man vor Allem die Aetherschicht möglicht vollständig auf ein kaltes Filter von 8 cm Durchmesser, giebt zu der im Kölbchen zurückbleibenden Opiumlösung nochmals 10,0 Aether, schaukelt die Flüssigkeit einige Augenblicke und bringt vorerst wieder die Aetherschicht aufs Filter. Nach Ablaufen derselben giesst man die wässerige Lösung ohne Rücksicht auf die an den Wänden des Kölbchens haftenden Krystalle auf und spült das Kölbchen und das Filter zweimal mit je 5 ccm äthergesättigtem Wasser nach. Nachdem man das Kölbchen gut hat austropfen lassen und das Filter ebenfalls vollständig abgelaufen ist, trocknet man bei 100°, bringt den Filterinhalt mittelst Pinsels in das Kölbchen und wiederholt nun das Trocknen bis zur Gewichtsconstanz.

Bei der Vermischung des Aethers mit dem durch die Ammoniak-Neutralisation vom grössten Theil des Narcotin befreiten Opiumauszug ist deshalb ein „Schwenken" der Flüssigkeit empfohlen, weil sich durch Schütteln beide Schichten leicht emulgiren und dann nur schwer wieder trennen. Bei Zusatz der zweiten Partie Normal-Ammoniak (4 ccm) zum ätherhaltigen Auszug entsteht, wenn die Aethersättigung eine ungenügende war, eine Ausscheidung von Narcotin, die bei weiterer schaukelnder Bewegung der Flüssigkeit sofort wieder verschwindet und vom Aether aufgenommen wird. Ein Mitwägen des Filters würde, da die Aetherlösung Narcotin in demselben zurücklässt, zu falschen Zahlen führen, ist auch nicht nothwendig, weil sich die schön entwickelten Morphinkrystalle ohne Verlust vom Papiere entfernen lassen.

b. Untersuchungsgang bei Extract: 3,0 Opiumextract löst man in 42,0 Wasser, lässt eine Stunde stehen, versetzt dann mit 2 ccm Normal-Ammoniak und filtrirt durch ein bereitgehaltenes Filter. 31,7 des Filtrates = 2,0 Extract behandelt man in der bei Opium angegebenen Weise, indem man zuerst mit 10,0 Aether und dann mit 4 ccm Normal-Ammoniak versetzt. Man überlässt nun 6 Stunden der Ruhe und verfährt weiter wie beim Opium.

c. Untersuchungsgang bei Tinctura Opii und Tinctura Opii crocata: 50,0 Opiumtinctur (simplex od. crocata) dampft man auf die Hälfte ein, bringt mit destillirtem Wasser wieder aufs ursprüngliche Gewicht, versetzt nun mit 2 ccm Normal-Ammoniak, mischt und filtrirt durch ein bereitgehaltenes Filter. 44,2 dieses Filtrates = 4,0 Opium werden weiter behandelt, wie bei Opium beschrieben wurde.

Die vorstehend beschriebene und vom Verfasser durch ein ungewöhnlich reiches Zahlenmaterial belegte Prüfungsmethode des Opium und seiner Präparate unterscheidet sich sehr wesentlich von den bisher bekannten Methoden. 1) Durch die Neutralisation des wässrigen Opiumauszuges mit dem dritten Theil der Gesammtmenge des zu verwendenden Ammoniaks wird zunächst die Hauptmenge des vorhandenen Narcotins ausgeschieden und durch Filtration entfernt. Morphin fällt erst bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak aus. Die wechselnden Mengen von Ammoniak, wie sie bei dem grammweisen Abwägen von Ammoniak unbedingt erhalten werden müssen, sind durch volumetrische Dosirung in genaue Grenzen gebracht. Ein Mehr und ein Weniger bringen geringere Ausbeuten, rufen Schwankungen hervor und verlangsamen die Ausscheidung. 2) Von einem Alkoholzusatz wird ganz abgesehen, weil derselbe, worauf schon E. Geissler aufmerksam gemacht hat, der Erlangung guter Resultate hinderlich ist, indem er einerseits die Ausscheidung von Kalksalzen befördert, anderseits aber die vollständige Abscheidung des Morphins verhindert. 3) Der reine Aether hält jenen Rest von Narcotin in Lösung, welcher durch das Neutralisiren nicht entfernt wird und eine Gefahr für die Reinheit des Morphins bildet. 4) Die Schüttelbewegung übt bei dieser Methode keinen Einfluss aus.

Die in grosser Anzahl angestellten Gegenversuche haben ergeben, dass das Narcotin vollständig abgeschieden wird und zwar reisst das Narcotin weder Morphin mit nieder, noch enthält das später sich ausscheidende Morphin eine Spur von Narcotin. Die neue Methode leistet in Bezug auf Aus-

beute an reinem Morphin das Möglichste, es entziehen sich nur minimale Mengen von Morphin der Bestimmung.

Die Vorzüge der Dieterich'schen Methode lassen sich kurz dahin zusammenfassen, dass sie die Untersuchungszeit wesentlich abkürzt, dass das Verfahren einfach ist und unabhängig vom Schütteln, dass eine scharfe Trennung der einzelnen Bestandtheile erzielt wird, dass die Resultate sehr gleichmässig ausfallen (die bei Extract und Tinctur gewonnenen Ausbeuten correspondiren sehr gut mit denen des Opiums) und dass das Morphin nahezu vollständig gewonnen wird. (*Pharm. Centralh.* 27, *529 u. 541.*)

Mittheilungen von E. Mylius in Leipzig. — 1. Decoctum foliorum Uvae Ursi. Die Bärentraubeblätter haben eine sehr dicke Cuticula von so fetter Beschaffenheit, dass Wasser sie nicht benetzt und also auch nicht durchdringt. Daher kommt es, dass, wenn man, wie es gewöhnlich geschieht, das Decoct aus ganzen oder grobgeschnittenen Folia Uvae Ursi bereitet, eine fast ungefärbte Flüssigkeit resultirt. Um ein kräftiges und wirksames Decoct zu erhalten, ist es nothwendig, ganz fein geschnittene Blätter zu verwenden, diese mit etwa der Hälfte ihres Gewichts Weingeist zu befeuchten (der Weingeist macht die Oberfläche der Blätter benetzbar und erleichtert dadurch das Ausziehen) und nach zehn Minuten langem Stehen lege artis zum Decoct zu verarbeiten.

2. Hydrargyrum bichloratum wird oft mit Wasser in einem Verhältnisse verordnet, in welchem es sich nicht löst; giebt man jedoch den dritten Theil Ammoniumchlorid hinzu, so löst sich Sublimat schon in ganz geringen Mengen Wasser. Das ist eine längst bekannte Thatsache, neu ist aber die Beobachtung, dass hierdurch das Sublimat von seiner antiseptischen Wirkung nicht das Geringste einbüsst; man kann sich deshalb beliebig concentrirte Sublimatlösungen herstellen und dieselben nach Bedarf weiter verdünnen.

3. Liqueur de Laville. Dieses in neuerer Zeit von den Aerzten viel verordnete und von Gichtleidenden trotz des hohen Preises gern angewendete Geheimmittel enthält nicht, wie in dem dem Liqueur beigegebenen Buche angeführt wird, neben Chinin und Cinchonin Coloquinthenextract, sondern statt des letzteren nicht unbedeutende Mengen Colchicin.

4. Oleum Jecoris ferratum stellt man am Besten und Einfachsten, ohne alle Künstelei mit Benzoësäure u. dgl., dadurch her, dass man eine Leberthranseife mit Eisenchlorid fällt und die erhaltene Eisenseife in Leberthran löst. So bereiteter Eisenleberthran schmeckt weder bitter noch kratzend.

5. Pilulae Keratinatae. Vielfache Versuche haben mit Bestimmtheit ergeben, dass Pillen, welche wasserlösliche Bestandtheile enthalten, durch einen Ueberzug von Keratin vor der Magenverdauung nicht geschützt werden. Sollen solche Pillen intact in den Dünndarm gelangen, so muss vielmehr die Pillenmasse aus einer wenig über 40° schmelzenden Fettmasse bereitet oder die Pillen müssen dicht und dick mit der Fettmasse umhüllt werden. Ob so hergestellte Pillen dann noch mit Keratin überzogen werden oder nicht, ist unwesentlich.

6. Styrax depuratus. Die Reinigung geschieht am Besten mittelst Petroleumäther; dabei wird das pechige, für die Anwendung des Styrax gleichgültige, weil unwirksame Harz, das Storesin, ausgeschieden und es resultirt ein ziemlich dünnflüssiger, alle wirksamen Stoffe enthaltender Balsam, der sich mit Oelen und Fetten gut mischen lässt.

7. Unguentum diachylon. Um ein fast ganz weisses, mildes, geschmeidiges und sehr haltbares Unguentum Hebrae zu erhalten, darf man nicht, wie die Pharmakopöe vorschreibt, vom Emplastrum Lithargyri ausgehen; man verfahre vielmehr so, dass man die Bestandtheile der Salbe bei einer Wärme von unter 100° unter stundenlangem Rühren aufeinander einwirken lasse und dann das Erwärmen noch so lange (25—36 Stunden) fortsetze, bis alles Wasser verdampft ist.

8. Unguentum Kalii jodati. Nach der Vorschrift der Pharmokopöe lässt sich bekanntlich eine gute Jodkaliumsalbe nicht herstellen. Die Vorschrift der Pharm. Germ. I. war an und für sich ganz gut, sie enthielt nur etwas zu viel Natriumthiosulfat und die Folge davon war, dass auch in den Fällen, wo der Arzt noch besonders Jod zur Jodkaliumsalbe verschrieb, doch eine weisse oder weissgraue Salbe resultirte. Wenn man aber Jodkalium mit Adeps suillus im vorgeschriebenen Verhältnisse mischt, eine Stunde bei Seite stellt und nun genau so viel Natriumthiosulfat hinzugiebt, als zur Entfärbung nothwendig ist, so erhält man eine Salbe, welche sich mindestens acht Wochen lang weiss erhält und mit Jod gemischt werden kann, ohne dass Entfärbung eintritt. Ein Zusatz von etwa 0,05 Proc. Oleum Caryophyllorum erhöht die Haltbarkeit der Salbe noch bedeutend.

9. Unguentum Plumbi. Ueber die Ursache der Farbenveränderung der Bleisalbe hat Mylius bereits eingehendere Beobachtungen angestellt (vergl. Archiv, Augustheft, Seite 671); er hat nun durch weitere Versuche eine Anzahl antiseptischer Stoffe gefunden, welche, in kleiner Menge der Salbe zugesetzt, die nachtheilige Zersetzung hindern. Die tauglichsten sind die Benzoësäure, die Borsäure und Oleum Styracis und unter diesen wieder wirkt die Borsäure bei einem Gehalte von 2—3 Proc. am besten conservirend. Beliebig lange lässt sich aber auch durch diesen Zusatz das Ranzig- und Farbigwerden der Salbe nicht verhüten.

10. Vinum Chinae. Das Trübewerden des Chinaweins hat nicht, wie man meistens annimmt, im Gerbstoffgehalt des Weins seinen Grund, sondern im Chinaroth: Man entfernt das letztere, indem man den spirituösen Auszug der Chinarinde oder das wässrige Extract derselben mit Kalkhydrat, welches mit dem Chinaroth eine unlösliche Verbindung eingeht, behandelt. (Diese Angabe ist nicht ganz klar, denn man wird entweder durch das überschüssig zugesetzte Kalkhydrat ein alkalisches Filtrat erhalten, oder man hat ein Kalksalz in demselben, falls man mit irgend einer Säure zu neutralisiren versucht. D. Ref.) (*Pharm. Centralh.* 27, *515 u. folg.*) *G. H.*

Therapeutische Notizen.

Borsäure empfiehlt Shidlovsky bei Blasenkatarrh innerlich in Dosen von 0,5 g zweimal täglich und gleichzeitige Ausspülung der Blase mit 2 Proc. Borsäure-Lösung.

Bei **Strychninvergiftung** macht Huapalla mit Erfolg intravenöse Injectionen von 0,5 bis 1 g Chloral in 1 g Wasser, 2 bis 3 mal täglich, und giebt innerlich einige Tage lang kleine Dosen Chinin. (*Aus the London med. record. 3/86 durch D. M. Z. 51/86.*).

Gegen **Psoriasis** empfiehlt Fox eine Mischung von 10 Th. Chrysarobin, 10 Th. Salicylsäure, 15 Th. Aether und 100 Th. Collodium elasticum. (*Aus Practic. 1/86 durch D. M. Z. 51/86.*)

Billroth's klebende Jodoformgaze wird nach Mittheilung des Apoth. Ghillany, Verw. der K. K. Krankenhaus-Apotheke in Wien, nach folgender Vorschrift hergestellt:

Glycerin . . . . 500 g,
Colophon. . . . 1000 g,
Spiritus . . . . . 10000 g,
Jodoform sbt. pls. . 4 g,
auf 200 M. gebleichtes Organtin.

Für die Behandlung von **Magenleiden** wird von Wilhelmy in Berlin statt der schlecht schmeckenden und unhaltbaren Condurango-Decocte, ein aus echter Rinde durch Maceration hergestellter und mit einem Bitterstoff versetzter 10% Condurango-Wein, dem er allenfalls noch 2% Ferrum citricum zusetzt, empfohlen. (*Aus Berl. klin. Woch. 29/86 durch D. M. Z. 66/86*).

Das **Jodol** (Tetrajodpyrrhol C^4J^4HN) ist von G. Schmidt bei grösseren eiternden Flächen, Geschwüren und Fisteln mit gutem Erfolge angewendet. (*Aus Berl. Klin. Woch. 4/86 durch D. M. Z. 68/86*).

Die **Dysenterie** behandelt Paczkowsky-Pelplin mit einer Secale-Naphtalin-Ricinusemulsion oder mit dementsprechenden Pulver:

Rp.	Emuls. ol. ricini e 20,0 .	180,0	Rp.	Naphtalini	4,0
	Naphtalini	5,0		Pulv. secal. corn. . .	3,0
	Extr. secal. corn. . . .	2,0		Mfp. div. in p. aeq. 8.	
	Ms. 2stdl. 1 Essl.			S. 2stdl. 1 Plv. in Oblate.	

Hypnon ist bekanntlich das Destillat eines Gemisches von Calcium benzoicum und Calcium aceticum; bei gewöhnlicher Temperatur ist es flüssig, krystallisirt jedoch bei 4 bis 5°. Es siedet bei 198°, ist in Wasser und Glycerin unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzin. Die beste Verabreichungsart ist in Kapselform, wobei es in Oel aufgelöst wird, oder als sogen. Paste, nachdem es in Aether gelöst wurde. Beim Menschen ruft eine Dosis von 0,2 ein eigenthümliches Wärmegefühl im Magen hervor, veranlasst dann ein Aufstossen mit penetrantem Geruch, welches jedoch ausbleibt, sobald das Hypnon in Oel, Fett oder Aether gelöst resp. vertheilt war; dann tritt nach 20—60 Minuten ruhiger, tiefer Schlaf ein. Das Hypnon kann lange fortgegeben werden, ohne dass Gewöhnung eintritt oder eine Erhöhung der Dosis erforderlich ist. (*Bull. gén. de Ther. 1/86 durch D. M. Z. 37/86*).

Lewinin wird in Amerika (nach einer Mittheilung von The Medical Age) das von Lewin aus dem Piper methysticum gewonnene Alpha-Kawa-Harz genannt. (*D. M. Z. 37/86*).

Antipyrin als blutstillendes Mittel, wird von Hénocque und Huchard empfohlen, welche dasselbe bei einer heftigen Nasenblutung, bei Finger- und Kopfwunden, durch Aufstreuen von 0,5 in Substanz, mit vollständigem Erfolge anwandten. (*Durch M. chir. Rdsch. 3/86.*)

Cascara sagrada oder **Rhamnus purshiana** ist ein Strauch aus der Familie der Rhamneen, dessen Rinde als Pulver, oder das flüssige Extract derselben therapeutische Verwendung findet. Sie enthält mehrere Harze, einen eigenartigen krystallinischen Körper und ein fixes, wie ein flüchtiges Oel. Das Mittel wirkt excitirend auf den Bauchsympathicus, regt Magen- und Darmthätigkeit an und bewirkt leichte Stuhlentleerungen; es wird bei remittirenden und intermittirenden Fiebern in Amerika, als Laxans in Frankreich angewendet. Von dem Pulver werden 0,25—0,75 g, von dem flüssigen Extract 0,50—1,50 g gegeben. (*Aus les nouv. remédes durch Med. chir. Rdsch. 3/86*).

Salix nigra (Aments), ein neues Sedativum gegen sexuelle Erregung, Masturbation, Spermatorrhoe, Ovarienerkrankungen, empfiehlt Dr. F. T. Pain in Texas und zwar in Form von flüssigem Extract, täglich 3,4 bis 5 g. (*Durch Med. chir. Rdsch. 9/86.*)

Hydronaphthol empfiehlt Dr. R. J. Levis in Philadelphia als Antisepticum für die chirurgische Praxis. Derselbe ist der Meinung, dass es das hervorragendste der bekannten Antiseptica sei. Es wurde von Prof. Dr. G. R. Fowler in Brooklyn in die chirurgische Praxis eingeführt und schildert derselbe seine vortheilhaften Eigenschaften folgend: 1) Es wirkt nicht reizend, nicht toxisch, nicht corrodirend. 2) Es ist 1 : 1000 in Wasser löslich und schon in dieser Verdünnung von antiseptischem Einfluss. 3) Es ist geruchlos und kann daher den Fäulnissgeruch nicht decken. 4) Es wird durch die Fäulnissprodukte nicht zersetzt und in seiner Wirksamkeit nicht geschwächt. 5) Es ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig und demnach stabiler als die Carbolsäure. 6) Durch seine nicht corrosive Wirkung

werden die Instrumente nicht beschädigt. 7) Mit den Geweben in Verbindung entsteht eine schützende Albuminverbindung. (*Aus Philad. Med. Monath. 12/85 durch Med. chir. Rdsch. 9/86.*)

Als Specificum gegen Diphtherie und Scharlachfieber empfiehlt Dr. Illingworth in the medical press etc. folgende Mixtur:

Rp. Sol. hydrarg. bichl. corr. 11,0 (wie stark? Ref.)
Kalii jodati 0,6
Ferri ammon. citrati. . 1,2
Syrupi. 15,0
Aq. dest 33,0

S. 2stündlich 1 Theelöffel für ein 2—4jähriges Kind, gewöhnlich 4 bis 5 Tage hindurch, selten bis zu 10 Tagen zu geben. (*Durch D. M. Z. 51/86.*)

Aethoxycaffeïn bildet weisse, nadelförmige Krystalle, welche bei 140° schmelzen. Es ist in Wasser unlöslich und nur wenig löslich in Alkohol und Aether; es ist stark basischer Natur und bildet Salze, welche durch Alkalien zersetzt werden. Filehne hat die Wirkung desselben auf Frösche studirt und ist zu der Meinung gelangt, dass die Einführung der Gruppe Aethoxyl (OC^2H^5) in die Formel des Caffeïns die Wirkung des letzteren auf das Nervenensystem modificirt, indem es dasselbe in ein narkotisches Medikament umwandelt. Beim Menschen beobachtete man bei Verabreichung von 0,50—075 g Schwindel, auch Kopfschmerzen und geistige Schwäche. Dr. Dujardin-Beaumetz constatirte bei Thieren nach subcutanen Injectionen des Mittels Beschleunigung der Herzschläge und Vermehrung der Harnabsonderung einerseits, andererseits Betäubungs-Erscheinungen. Er wandte das Mittel bei Kranken, besonders an Gesichtsneuralgie und Migräne leidenden an, entweder rein oder mit salicylsaurem Natron. Die Gesammtdosis schwankte von 0,25 bis 1,0 g in 24 Stunden, in grossen Dosen von 0,25 bis 0,50 g oder in fractionirten Dosen von 0,10 g. Da das Aethoxycaffeïn häufig Hitze und Brennen im Magen, verbunden mit Uebelkeit und sogar Erbrechen verursacht, giebt Dujardin-Beaumetz dasselbe mit salicylsaurem Cocaïn in folgender Formel: Aethoxycaffeïn 0,25, salicylsaures Natron 0,25, salicylsaures Cocaïn 0,10, Aq. 60,0, Syr. 20,0 — auf einmal zu nehmen. Die Dosis von 0,25 g sollte nicht überschritten werden. (*Bullet. gén. de Therap. 3, 86 durch M. chir. Rdsch. 15/86.*)

Sparteïnum sulfuricum wurde nach der Empfehlung von Germain Sée von Dr. Hans Voigt in einer Reihe von Fällen mit Störung der Herzthätigkeit versucht und gefunden, dass dasselbe der Digitalis mit Recht an die Seite gestellt werden könne. Es wurde in Pulver von 0,001 Gehalt dargereicht. (*Wien. med. Bl. 25—27/86, durch Med. chir. Rdsch. 20/86.*)

Marienbader Reductionspillen:

No. 1. Rp. Kalii brom.
Natr. bicarb. aa . 10,0
Pulv. Scillae . . 35,0
- L. Guajaci
- R. Senegae aa 7,0
Mf. pil. pond. 0,15 c. Extr. Taraxaci s. q. — consp. P. Cinnamomi.

No. 2. Rp. Kalii brom.
Natr. bicarb. aa . 35,0
Pulv. Scillae . . 10,0
- L. Guajaci
- R. Senegae aa 7,0
Mf. pil. pond. 0,15 c. Extr. Ferripom. consp. P. Calami.

(*Rdsch. f. d. Int. d. Pharmacie.*)

Strychninum arsenicosum wird von Dr. J. Roussel (nach La semaine médicale vom 22. 8. 86) statt des Liq. Kalii arsenicosi empfohlen. Das Präparat, welches sich in Wasser und Glycerin in jedem Verhältniss löst, kann als subcutane Injection applicirt werden, da es keinerlei Schmerzen verursacht und gut resorbirbar ist, doch empfiehlt Verf. nur kleine Dosen zu verwenden; er bediene sich gewöhnlich einer Lösung von 1 : 250, so dass eine Pravaz-Spritze 0,004 g von dem Medikament enthalte und beginne mit

einer viertel bis halben Spritze, um dann bald zu der vollen Dosis überzugehen. Die Hauptbedeutung des arsenigsauren Strychnins liege jedoch in seiner Eigenschaft als äusserst kräftig wirkendes Antisepticum, welches besonders in Fällen von Abdominaltyphus die ausgezeichnetsten therapeutischen Dienste biete. Insbesondere sei es Verf. nicht selten gelungen, Fälle von Typhus incipiens im Entstehen zu coupiren oder bei bereits entwickelten den Krankheitsverlauf sehr einfach zu gestalten. Schliesslich soll das arsenigsaure Strychnin in Verbindung mit salicylsaurem Eisen in allen Fällen von chronischer Anämie, Dyspepsie etc. sehr gute Dienste leisten. (*Durch Med. chir. Rdsch. 20/86.*)

Toxicologisches.

Die Wilhelmshavener Giftmuschel Mytilus edulis L. var. pellucidus Pennant oder striatus Lohmeyer und Mytilus edulis L., var. galloprovincialis. Von C. Lohmeyer. — Die Diagnose der von Lohmeyer aufgestellten Abart der Miesmuschel, wie sie in Wilhelmshaven vorkommt, soll sich mittelst folgender Angaben stellen lassen:

I. Mytilus striatus Lohm. (ausgewachsene Exemplare).	II. Mytilus edulis Gemeine Miesmuschel (ausgewachsene Exemplare).
In allen Dimensionen grösser als M. edul.	
Längendurchmesser durchschnitten 7,5 cm, Breitendurchmesser 3,5 cm, Dickendurchmesser 3,1 cm.	Längendurchmesser durchschnitten 6,5 cm, Breitendurchmesser 2,4 cm, Dickendurchmesser 2,5 cm.
Gestalt: verkürzt eiförmig.	Gestalt: verlängert walzenförmig.
Länge des Vorderrandes zu der des Hinterrandes wie 6,5 : 13,5.	Länge des Vorderrandes zu der des Hinterrandes wie 5 : 9,5.
Vorderrand auffallend breit, 2 mal ausgebuchtet.	Vorderrand bildet eine fast gerade Linie.
Die Wirbel, zwischen welchen sich eine dreieckige Grube findet, sind rundlicher und entfernter stehend als bei M. ed.	
Die hintere Schalenhälfte dacht sich nach dem Unterrande sanft ab.	Vorder- und Hinterwand der Schale, nahezu parallel verlaufend, fällt nach dem Unterrande zu stärker ab.
Gehäuse leichter, zerbrechlicher, mit einer glänzenden, glatten, derben Oberhaut bedeckt.	Gehäuse schwerer, fester, derber; Oberhaut dünn, matter und fast ohne Glanz.
Schalen dunkel orangeroth bis dunkel braunblau, durchscheinend, vom Buckel nach den Rändern zu radical und concentrisch quergestreift.	Schalen dunkelblau oder dunkel grünblau, bei alten Exemplaren nicht durchscheinend.
Muschelthier gelborangeroth gefärbt; der Mantel ist dunkler als das eigentliche Thier. Beide Geschlechter sind gleich gefärbt, das weibliche etwas heller.	Männliches Muschelthier oft schmutzig grau oder schmutzig weiss, die weiblichen rahmgelb und etwas röthlich.
Abgebrühte Exemplare in Spiritus gebracht, färben diesen intensiv orangeroth.	Männliche Exemplare verändern Alkohol nicht, weibliche machen ihn hellockergelb.
Geruch der frischen lebenden Muschel intensiv widerlich, süsslicher Bouillon und verdorbenen Sardinen ähnlich.	Geruch ähnlich dem, den das Watt ausströmt.

Eine zweite Abart, Mytilus edulis var. galloprovincialis, di Cozze nero oder Cozze di Taranto, fand L. ebenfalls unter den Dockmuscheln.

Die Wilhelmshavener Giftmuschel ist wahrscheinlich aus England oder Nordamerika eingeschleppt, da sie in stillen, salzigen Gewässern Englands, Irlands, Schottlands und Nordamerikas vorkommt, aber bisher weder an den Stränden der ostfriesischen Inseln, noch im Umfange der ostfriesischen Küstenwatten, noch in der Jade vorgefunden wurde. Die Abart ist wie Mytilus edulis nur gelegentlich giftig. Die giftige ist von der nicht giftigen gestreiften Miesmuschel durch äussere Merkmale nicht zu unterscheiden und daher dürfte diese letztere ein für alle mal als giftig zu erklären und ihr Genuss zu verbieten sein. Ferner sind alle Miesmuscheln, welche in stillem Wasser, in Buchten, Häfen, Docks etc. gefunden werden und streifig hellbraun oder orangeroth, also anders als die gemeine blaue Miesmuschel gefärbt sind, als verdächtig anzusehen. (*Berl. klin. Woch. 11/86.*)

Physiologische Chemie.

Ein neues Reagens auf freie Säure von Dr. R. von Hösslin in Neu-Wittelsbach bei München. v. H. bedient sich zum Nachweis freier Säure im Mageninhalt an Stelle der wenig handlichen Tropaeolinprobe des Congopapieres, das bisher hauptsächlich bei der Papierfabrikation als Reagens auf freie Schwefelsäure benutzt wurde. Das von Böttiger entdeckte Congoroth hat nämlich die Eigenschaft, sich in verdünnter wässriger oder weingeistiger Lösung bei Gegenwart von freien Säuren schön blau zu färben, saure Salze ändern die Farbe des Papieres nicht. (*Aus Münch. med. Woch. 6/86 durch D. M. Z. 55/86.*

Ueber das Parahämoglobin von Prof. Dr. Nencki-Bern. — Verf. fand in Gemeinschaft mit Sieber und Sachowicz, dass das Oxyhämoglobin beim Stehenlassen unter Alkohol in eine Modification von derselben procentischen Zusammensetzung übergeht, die aber in Alkohol, Aether und Wasser unlöslich ist und welche er Parahämoglobin nennt. Wenn reines, mit verdünntem Alkohol sorgfältig ausgewaschenes Hämoglobin aus Pferdeblut, mit dem 6 bis 8fachen Volumen 93procentigen Alkohols versetzt und 16 Stunden lang bei einer Temperatur von 8° hingestellt wird, so sind die Krystalle in kurze, vierseitige Prismen, in das Parahämoglobin übergegangen. Dasselbe wird von verdünnten fixen Alkalien gelöst; die braunrothe Lösung zeigt im Spektrum den Absorbtionsstreifen des Hämatins; Säuren erzeugen in dieser Lösung einen braunen amorphen Niederschlag. Langsamer als durch Alkalien wird das Parahämoglobin durch wässerige Mineralsäuren zersetzt. Die Parahämoglobin-Krystalle sind doppeltbrechend; wenn man dieselben in trockenem Zustande auf ein Objectglas bringt, so leuchten sie im Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Nikols im Dunkeln, wenn auch schwächer als die des Oxyhämoglobins. In Wasser suspendirt und geschüttelt, zeigen sie bei guter Beleuchtung im Spektralapparat bie beiden Streifen des Oxyhämoglobins. Wenn man Parahämoglobin mit Ammoniak gesättigtem absoluten Alkohol in verschlossener Flasche schüttelt, so geht ein geringer Theil mit schön rother Farbe in Lösung, welche im Spektrum nur einen Absorptionsstreifen in der Mitte zwischen D und E zeigt und tagelang unverändert verbleibt. Filtrirt man die Lösung in ein Uhrglas, so setzt sich beim Verdunsten von Alkohol und Ammoniak ein Theil des Parahämoglobins als schwerer krystallinischer Niederschlag ab, während der Rest durch Berührung mit der Luft bald zu Eiweiss und Haematin oxydirt wird. Nach wochenlangem Stehen in verschlossenen Flaschen nimmt die ammoniakalische Lösung des Parahämoglobins einen Stich ins Bläuliche an und man sieht dann im Spektrum statt des einen Streifens, zwei scharf begrenzte, ähnlich den Lösungen des Oxy- oder Kohlenoxyhämoglobins, nur ist die Lage der beiden Streifen mehr nach dem Violett zu verschoben; nun werden auch beim Verdunsten der Lösung keine Parahämoglobinkrystalle mehr erhalten. (Diese Erscheinung hat bereits Hoppe-Seyler bei Einwirkung

verdünnter Natronlauge auf Blutfarbstoff unter Ausschluss des Sauerstoffs beobachtet) Bei dem Zerfall des Parahämoglobins soll nicht allein die Luft, sondern auch das Wasser betheiligt sein. Wenn man Parahämoglobinkrystalle einige Zeit im Wasser liegen lässt, so quellen sie darin auf, ohne die Krystallform zu verlieren, sie verlieren aber ihr Doppelbrechungsvermögen; die Krystalle bleiben auch dann im Polarisationsmikroskope bei gekreuzten Nikols ganz dunkel, wenn man aber das Deckgläschen von dem Präparat entfernt und das Wasser verdunsten lässt, so tritt die Erscheinung der Doppelbrechung wieder auf. (*Arch f. exp. Path. u. Pharmak. 5 u. 6/86*, *durch D. M. Z. 40/86.*)

Nachweis von Quecksilber im Harn und organischen Flüssigkeiten von Aug. Almén in Stockholm. Die Methode ist eine Modification des Verfahrens von Reinsch. In die mit 8—10procentiger Salzsäure versetzte Flüssigkeit bringt man einen vorher gut ausgeglühten Kupfer- oder besser Messingdraht, erhitzt $1^1/_2$ Stunden lang bei gelindem Feuer, reinigt dann den Draht, der sich bei Vorhandensein grösserer Quecksilbermengen weiss, bei geringeren schmutzig grau färbt, durch vorsichtiges Kochen mit destillirtem Wasser, dem man, wenn die fragliche Flüssigkeit Harn ist, zur Entfernung etwa gefällter Harnsäure oder Farbstoffe eine geringe Menge Natronlauge zusetzt, trocknet auf Fliesspapier und bringt den getrockneten Draht in eine feine Glasröhre, deren Lumen der Stärke des Drahtes entspricht. Nachdem man die Glasröhre einige Millimeter vom Drahte abgebrochen und zugeschmolzen hat, erhitzt man zum Ueberdestilliren des Quecksilbers vorsichtig über schwacher Flamme. Man erhält bei dieser Destillation in der Regel unmittelbar am Drahte einen geringen rothbraunen, nicht mehr flüchtigen Belag, dann zunächst die Quecksilberkügelchen, ferner gelbe Oeltröpfchen von organischer Substanz und, am weitesten vom Drahte entfernt, etwas Wasser. Wenn die Quecksilberkügelchen zu klein sind, um mit blossem Auge erkannt zu werden, so prüft man mit starker Lupe oder dem Mikroskope. Wassertropfen sind durchsichtig, die Quecksilberkügelchen bei reflectirtem Lichte schwarz, oft mit einem weissen Fleck in der Mitte. Auch lassen sich die kleinen Quecksilberkügelchen mit einem feinen Platindraht zu einer grösseren Kugel vereinigen.

Es gelingt bei Anwendung dieser Methode der Quecksilbernachweis im Decoctum Zittmanni, ja sogar im Harn von Kranken, welche die Schmierkur durchmachten, noch nach Ablauf eines Jahres. — Bei Harnuntersuchungen kann man die Schärfe der Methode dadurch steigern, dass man eine grössere Menge Harn kocht und mit Natronlauge, mit oder ohne reducirendem Zucker mischt, wobei mit reducirtem Quecksilber verunreinigte Phosphate ausgefällt werden. Nach dem Absetzen des Niederschlages beseitigt man vorsichtig die überstehende Flüssigkeit und macht mit einigen Tropfen des Restes die geschilderte Probe. Almén hat sich davon überzeugt, dass alle Quecksilberverbindungen, Calomel und Zinnober nicht ausgenommen, beim Kochen mit Salzsäure etc. Quecksilberkügelchen liefern. Ein Ausglühen des Drahtes ist geboten. (*Aus Svenska Läkare Sällsk. Förhdl. durch Med. chir. Rdsch. 8/86.*)

Das Schicksal des Morphins im Organismus von Dr. Julius Donath. Verf. beschäftigte sich mit der Frage, ob das eingenommene oder subcutan eingespritzte Morphium den Organismus unverändert wieder verlasse oder nicht. Bisher neigte man sich der ersteren Annahme allgemein hin, theils auf Grund der Untersuchungen mancher Autoren, welche das eingenommene Morphium im Harn positiv nachgewiesen hatten, theils weil man bei den Alkaloïden an eine sogen. Contactwirkung glaubte, wobei die Contactsubstanz nach Beendigung des von ihr angeregten chemischen Processes unverändert vorgefunden wird und schienen auch die oft so minimalen Mengen der physiologisch stark wirkenden Alkaloïde oder sonstiger Gifte, wie der Blausäure, welche ausserhalb des Organismus keine auffallend starken chemischen Affinitäten zeigen, diese Auffassung zu unterstützen. Verf., der es früher für

das Chinolin bereits nachgewiesen, dass es sich im Organismus chemisch verändere, beweist dies nun auch für das Morphium durch eine von ihm verbesserte Untersuchungsmethode mit Kaliumquecksilberjodid. Nur bei grossen Mengen eingenommenen Morphiums, die der Organismus nicht mehr verarbeiten könne, tritt ein Theil desselben unverändert aus, aber bei Morphinisten kann selbt nach Einspritzungen von 1 bis 1,5 g das Morphium im Harn nicht nachgewiesen werden. Für die Veränderung des Morphiums im Organismus spricht schon dessen leichte Oxydirbarkeit in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, um so eher wird dies durch das energisch oxydirende Blut geschehen. Wir müssen uns die Wirkung der Alkaloïde so vorstellen, dass sie von bestimmten Nervencentren besonders angezogen werden, so z. B. die Blausäure vom Athmungscentrum, das Morphium von den Empfindungscentren des Grossgehirns, woselbst sie chemische Veränderungen erleiden. Ebenso werden erfahrungsgemäss gewisse, in die Blutbahn gebrachte Farbstoffe nur von bestimmten Nervengebilden angezogen, welche sich mit ihnen färben und hängt dies sowohl von der chemischen Beschaffenheit der Farbstoffe, wie von der alkalischen Reaction der Nervencentren ab. (*Aus dem Sitz. Ber. der kgl. Ung. Akad. d. Wiss. v. 15. 3. 86*, *durch Med. chir. Rdsch. 9/86.*) *P.*

Vom Auslande.

Das Schicksal von Kohlenoxyd und Oxalsäure im thierischen Organismus erforschte Guglio, welcher fand, dass keiner dieser beiden Körper eine Oxydation erleide, sondern unverändert, dort durch die Exspiration, hier durch den Harn wieder ausgeschieden werden. Nicht die geringste Spur der beiden Verbindungen erleidet eine Umsetzung. Wenn man Hunden, welche ausschliesslich mit Fleisch genährt oder einige Tage ausgehungert in ihrem Harn keine Spur von Oxalsäure enthielten, ein halbes Milligramm Oxalsäure oder Natriumoxalat subcutan injicirte, so konnte man in dem Harn der beiden folgenden Tage Calciumoxalat nachweisen, wenn Chlorcalcium zugesetzt und in der bekannten Weise die enstandene Fällung mit Essigsäure behandelt wurde, bevor man mit dem Mikroskop untersuchte. (*Annali di Chim. e di Pharmacolog. 1886, Settembre, p. 156.*)

Untersuchungen von Zuckerarten, welche theils aus Presskuchen von Oelsamen dargestellt wurden, theils sich bei jahrelangem Stehen aus concentrirten Lösungen von Invertzucker abgeschieden hatten, lehrten Berthelot aufs Neue, dass es gemischte Zuckerarten giebt, bestehend aus zwei anderen in bestimmten Verhältnissen. Alles deutet darauf hin, dass in solchen Verbindungen der eine Zucker gegenüber dem anderen die Rolle des Hydratwassers spielt, so dass man es hier mit Körpern zu thun, welche Analoga der Hydrate und Alcoholate bilden, auch durch einfache Lösungsmittel schon gespalten werden. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 401.*)

Glycoseumwandlung in Dextrin haben Grimaux und Lefévre durchgeführt, indem sie Glycose in ihrem achtfachen Gewicht Salzsäure von 1,026 spec. Gewicht auflösten und diese Lösung im luftverdünnten Raume der Destillation unterwarfen. Es hinterbleibt dabei eine syrupartige Masse von bernsteingelber oder etwas bräunlicher Farbe, welche man nun in ihrem gleichen Gewicht Wasser löst und soviel Alkohol zufügt, bis keine weitere Trübung mehr entsteht. Hierdurch wird eine weiche, gummiartige, stark an den Wänden des Glases haftende Masse ausgefällt. Wird dieselbe noch fünf- oder sechsmal in Wasser aufgenommen und durch Weingeist wieder ausgeschieden, schliesslich die wässerige Lösung durch Thierkohle entfärbt und nach Abdestilliren des Wassers im Vacuum bei niederer Temperatur zur Trockne gebracht, so resultirt ein Körper von den Eigenschaften der besten Handelssorten des Dextrins. Uebrigens äussert Diastase keine Wirkung auf dieses synthetische Dextrin und durch die Einwirkung verdünnter Säuren

wird letzteres nur sehr langsam in eine Glycose übergeführt, welche rasch der alkoholischen Gährung unterliegt. Ein sehr ähnliches Dextrin hat schon vor einiger Zeit Musculus durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Glycose bei Gegenwart von absolutem Alkohol gewonnen. (*Bull. de la Soc. chim. de Par. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 383.*)

Mit Branntweindestillation aus Weintrestern hat Rommier Versuche im grossen Styl unternommen. Er fand dabei, dass der so häufig beobachtete unangenehme Geruch der Tresterbranntweine auf Rechnung gewisser Gährungspilze zu schreiben ist, welche sich dann entwickeln, wenn die richtige elliptisch gestaltete Hefe fehlt, so dass man diesen Missstand leicht durch Zusatz der letzteren zu den in Gährung befindlichen Trestern beseitigen kann. Es zeigte sich aber ferner, dass die Trester von Weiswein noch eine bedeutende Menge jener aromatischen Verbindung enthalten, welche das Bouquet der Branntweine liefert, und dass man daher gute Producte erzielt und rationell verfährt, wenn man Trester unter Zucker und Hefezusatz vergähren lässt und dann einen Branntwein aus dieser Mischung abdestillirt. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. e de Chim. 1886, Tome XIV, p. 378.*)

Gelosin ist ein von Gelidium corneum, einer japanischen Alge stammender Pflanzenschleim, welcher getrocknet in der Form sehr leichter, weisslicher Fäden im Handel vorkommt. Nach Guerin eignet sich diese Substanz sehr gut zur Aufnahme aller möglichen gepulverten oder gelösten Arzneistoffe, welche als Cataplasmen, Suppositoren, Pessarien, Bougies oder Lamellen zur Anwendung kommen sollen. Man bringt das Gelosin durch Erhitzen mit seinem gleichen Gewicht Wasser zur Quellung oder Lösung, mischt die gewünschten Stoffe bei und giesst, wenn bei 50—40° wieder dicke Syrupconsistenz eingetreten ist, in die betreffenden Formen, wo sofort Erstarrung erfolgt. (*Journ. de méd. de Par. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV. p. 318.*)

Galazyme heisst in Frankreich ein dem Kumys oder dem Kefir ähnliches Getränk, welches man nach Dujardin-Beaumetz sich bereitet, indem man 10 g Zucker in 1 Liter Kuhmilch auflöst, 4 g Hefe dazugiebt und auf gut verkorkte und verbundene Flaschen abfüllt. Nach einigen Tagen hat man ein Getränk von etwa 2 Proc. Weingeistgehalt, dessen Heil- und Nährwerth demjenigen der oben genannten Getränke nicht nachstehen soll. (*Répert. de Pharm. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 317.*)

Jodtinctur-Bepinselungen haben ihre Nachtheile. Die besonders bei forcirter Anwendung öfters beobachtete schmerzhafte Entzündung soll nach Carles wenigstens theilweise auf Rechnung eines unreinen, in Folge vorausgegangener Denaturirung Methylalkohol und Aceton enthaltenden Weingeistes zu schreiben sein. In der Hauptsache freilich trägt, besonders bei sensibeln Individuen, die grosse Jodmenge selbst die Schuld an den unliebsamen Erscheinungen, wozu auch die Dauerhaftigkeit der auf der Haut erzeugten braunen Flecken gerechnet werden dürfe. Letztere sowie auch die örtlichen Schmerzen sollen nicht nur durch reine und kohlensaure Alkalien, deren Sulfite, Bisulfite und Hyposulfite, sondern ganz besonders gut durch Compressen mit 1 bis 10procentiger wässeriger Lösung von Einfach-Schwefelnatrium beinahe momentan beseitigt werden können, eine Behandlungsweise, welche auch an empfindlichen Hautstellen gut ertragen wird. (*Journ. de Pharm. et de Chim., 1886, T. XIV, p. 315.*)

Als antiseptische Reinigung von Schwämmen empfiehlt Dumoutiers ein Verfahren, welches kaum neu sein dürfte. Nach Entfernung der mechanischen Einschlüsse durch Klopfen mit einem Holzhammer und wiederholtes Auswaschen mit warmem Wasser sollen die Schwämme etwa eine Stunde hindurch in einer einprocentigen Lösung von Kaliumpermanganat verweilen

und dann so lange in einer zweiprocentigen, nöthigenfalls mit sehr wenig Salzsäure zu versetzenden Lösung von Natriumbisulfit liegen bleiben, bis völlige Bleichung erfolgt ist, worauf man sie bis zum Gebrauch in verdünnter Sublimatlösung aufbewahrt. (*Bull. de thér. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV., p. 364.*)

Rhizoma Filicis soll nach den Beobachtungen und der Versicherung von Bérenger-Feraud nur eine ausserordentlich geringe Wirkung auf den Bandwurm äussern, wenn das Aspidium Filix mas, von dem es herstammt, in der Normandie gewachsen ist, während der genannte Arzt stets die erwartete Wirkung erhielt, wenn er Präparate von einem aus dem Jura oder den Vogesen kommenden Rhizom anwandte. Von den Präparaten aus dem erstgenannten Rhizom mussten so grosse Dosen verwendet werden, dass lästige und bedenkliche Nebenerscheinungen eintraten. (*Répert. de Pharm. p. Journ. de. Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV., p. 321.*)

Zur Trinkwasserfrage. — Wie bekannt, stand die Frage der Trinkwasseruntersuchungen auch auf der Tagesordnung des vorjährigen internationalen pharmaceutischen Congresses in Brüssel. Man scheint dort nicht mit der nöthigen Umsicht und Vorsicht bei der Beschlussfassung in dieser Materie zu Werke gegangen zu sein, denn bis zum heutigen Tage hinken von allen Seiten die Proteste gegen jene Beschlüsse nach. So wird eben jetzt wieder ein Bericht über die ganze Behandlung dieser Frage auf dem Congress im Journ. de Pharm. d'Anvers von Jorissen veröffentlicht und als Separatabdruck versandt. Darin wird der Nachweis geliefert, dass die erfolgte Feststellung absoluter Grenzwerthe für die zulässigen Trinkwasserbestandtheile überhaupt, und der äusserst strenge Maassstab, welchen man dabei anlegte, im Besonderen ein nicht genügend überdachter Schritt war. Auch beigedruckte Briefe von Dragendorff, welcher die unrichtige Wiedergabe seiner Reden im Sitzungsberichte beklagt, sprechen sich dahin aus, dass weitere experimentelle Grundlagen beschafft, ferner aber nicht nur Chemiker, sondern auch Aerzte und Sanitätsbeamte darüber gehört werden müssen, welches Wasser in bestimmten geologischen Gebieten als unschädlich passiren darf. (*Separatabdruck d. Journ. de Pharm. d'Anvers*).

Die Pariser Wasserversorgung entspricht den heutigen Ansprüchen der Hygiene nicht mehr. Von den 231 Litern Wasser, welche auf den Kopf der Pariser Bevölkerung täglich verbraucht werden dürfen, sind 172 Liter filtrirtes Fluss- oder Pumpwasser und nur 59 Liter gutes Hochquellenwasser. Da gerade in den Monaten des stärksten Wasserverbrauches, also im Hochsommer, der Zufluss des Quellwassers am kleinsten ist, also den Bedarf nicht deckt, so hat man dann bisher wenigstens in vielen Stadtvierteln das filtrirte Flusswasser auch in das für die Vertheilung des Quellwassers bestimmte Röhrennetz geleitet. Diese durch die Noth erzwungene Verbindung der beiden Röhrennetze musste natürlich noch weit über die Zeit ihrer eigentlichen Dauer hinaus nachtheilig wirken, weil eben während ihrer Dauer eine Infection der Quellwasserröhren durch die organischen und organisirten Bestandtheile des Flusswassers stattgefunden hatte. Diesem Zustande soll nun, wie Riche mittheilt, ein Ende bereitet werden, indem die Stadt Paris die Quellencomplexe von Vigne und Verneuil angekauft hat, um anstatt 130000 Cubikmeter, wie bisher, von nun ab 340000 Cubikmeter gutes Quellwasser, somit 150 Liter auf den Kopf täglich in Paris zur effectiven Vertheilung zu bringen, welches per Liter nur wenig über 0,001 g organische Substanz enthält, einen Verdunstungsrückstand von etwa 0,2 g und einen Glührückstand von durchschnittlich 0,005 g liefert, während die Zählung der Mikroorganismen ungefähr 35 Stück auf ein ccm Wasser ergab. Ist die neue Anlage durchgeführt, so darf also jeder Pariser Einwohner täglich 150 Liter Quellwasser und 170 Liter Flusswasser für seine sämmtlichen Bedürfnisse, einschliesslich der Strassen- und Canalreinigung, sowie des Begiessens von

Strassen und Gärten verbrauchen. Damit erhält Paris einen Vorsprung vor London, während bis jetzt die Dinge umgekehrt lagen. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 305.*)

Zum Nachweis von Peptonen in thierischen Flüssigkeiten, speciell im Harn, empfiehlt Georges neben einem andern ziemlich umständlichen Verfahren das folgende, welches auf der von Tanret beobachteten Thatsache basirt, dass der Niederschlag, welchen Albumin mit Kaliumquecksilberjodid giebt, sich in kochender Essigsäure nicht löst, wohl aber der mit Peptonen durch jenes Reagens entstehende. Man wird also zunächst alles Eiweiss durch Erhitzen coaguliren, den Harn dann mit Essigsäure und dem genannten Doppeljodid versetzen, den Niederschlag mit einem in gleichem Grade wie der Harn essigsauer gemachten Wasser waschen, ihn dann aber mit ebensolchem kochen. War Pepton vorhanden, so wird sich aus der kochend heiss filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten ein Niederschlag abscheiden. Der Autor hat übrigens gefunden, dass Peptonurie viel seltener vorkommt, als man bisher anzunehmen geneigt war, und dass die Mengen auf diesem Wege ausgeschiedener Reptone äusserst geringe sind. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV., p. 353.*)

Die Bestimmung des Extractgehaltes der Weine liefert je nach der Verdunstungsfläche nicht nur bei erhöhter Temperatur, sondern auch im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur in Folge ungleicher Verflüchtigung von etwas Glycerin unter sich abweichende Zahlen. Bouillon hat von gleichen Weinsorten je 10 ccm in flachen Schalen von 28 und von 70 qcm Grundfläche, im letzteren Falle einmal nach Zugabe einer 0,5 cm hohen Sandschicht im Vacuum bei 20—25° acht Tage lang eintrocknen lassen und dabei, auf 1 Liter Wein berechnet, Schwankungen von 3 g im Extractgehalt erhalten. Er macht daher auf die Nothwendigkeit aufmerksam, zum Eintrocknen nicht nur stets gleiche Weinmengen, sondern auch Normalschalen von stets gleicher Bodenfläche zu benutzen. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 358.*)

Chlorzinnsäure nennt Engel einen Körper, welchen man erhält durch Leiten eines Stromes von trockenem Chlorwasserstoff über die Krystalle von Zinnchloridpentahydrat, $SnCl^4 . 5H^2O$. Dabei verschwinden diese Krystalle nach und nach vollständig und es resultirt eine Flüssigkeit, welche bei 0° zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Letztere kann durch eine Centrifuge von anhaftender Mutterlauge befreit werden und es hinterbleiben dann schöne farblose Krystalle jener nach der Formel $SnCl^4 . 2HCl . 6H^2O$ zusammengesetzter Chlorzinnsäure oder Zinnoxychlorid, welche, bei 20° schmelzend, eine Flüssigkeit von 1,925 spec. Gewicht bei 28° liefern. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 349.*)

Eine volumetrische Bestimmungsmethode der Sulfate, welche Quantin angiebt, gründet sich auf folgende Thatsachen. Bringt man zu einer salzsauren Lösung von Baryumchromat ein Alkalisulfat, so entsteht eine dem dabei ausfallenden Baryumsulfat äquivalente Menge Alkalichromat. Fügt man nun Ammoniak hinzu, so fällt der Rest des ursprünglich vorhanden gewesenen Baryumchromates nieder und die Lösung enthält also schliesslich eine der mit Baryt niedergefallenen Schwefelsäure äquivalente Menge Chromsäure. Die letztere wird aber wieder proportional sein der Menge Eisenoxydul, welche sie in Oxyd überzuführen im Stande ist. Wenn man daher gleiche Volumina einer salzsauren Lösung von Baryumchromat einerseits mit einer bekannten Menge von Kaliumsulfat, andererseits mit der Flüssigkeit versetzt, deren Schwefelsäuregehalt bestimmt werden soll, und nach Herstellung der Volumengleichheit der nach Abscheidung von Baryumsulfat und Baryumchromat klar abgesessenen Flüssigkeiten von einem aliquoten Theil derselben jenes Oxydationsvermögen gegenüber Eisenoxydul bestimmt, so kann

hieraus die Schwefelsäuremenge, welche man sucht, leicht berechnet werden. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 345.*)

Zur acidimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure. — Wenn man Phosphorsäure mit einem Ueberschusse von Kalkwasser zusammenbringt, so entstehen nach Blarez Calciumphosphate, welche je nach der Grösse jenes Ueberschusses und der Verdünnung der Lösung auf 1 Aequivalent Phosphorsäure 3,3 bis 3,6 Aeq. Calcium enthalten. Aus diesem Grunde lässt sich auch die absolute Basicität der Phosphorsäure nicht wohl acidimetrisch bestimmen und ein gleiches gilt daher von der absoluten Acidität thierischer Flüssigkeiten, welche ja stets Phosphate enthalten. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, Tome XIV, p. 344.*)

Die Trennung von Zinn und Antimon kann nach Carnot in relativ einfacher Weise bewerkstelligt werden, indem man zur salzsauren Lösung beider Metalle Oxalsäure und dann Ammoniak bis zur theilweisen Sättigung bringt. Wird nun etwa die zehnfache Menge des vorhandenen Antimons an Natriumhyposulfit zugesetzt, noch einige Cubikcentimeter Salzsäure zugegeben und kurze Zeit gekocht, so scheidet sich sämmtliches Antimon als rother Niederschlag aus, während alles Zinn in Lösung bleibt. Bildung und Zusammensetzung des Niederschlags erhellen aus der Gleichung:

$$Sb^2Cl^6 + 3Na^2S^2O^3 = 6NaCl + 4SO^2 + Sb^2OS^2.$$

Das Gewicht der letzteren Verbindung wird zunächst nicht bestimmt und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt, der Niederschlag in Schwefelammonium aufgenommen, das entstandene Sulfosalz durch Essigsäure zersetzt und das sich neben Schwefel ausscheidende Zinnsulfid nach dem Trocknen unter Luftzutritt geglüht, um so Zinnoxyd zu erhalten und wägen zu können. Das zuerst niedergefallene Antimonoxysulfür wird vom mit niedergefallenen Schwefel durch Glühen im trockenen Kohlensäurestrom befreit, wobei Sb^2S^3 zurückbleibt und später gewogen wird. (*Journ. de Pharm. et de Chim. de l'Ac. d. sc. 1886, Tome XIV, p. 342.*)

Die Rebenkrankheiten in Frankreich stehen dort noch sehr im Vordergrund des Interesses. Planchon resumirt in einem Artikel den Stand der Dinge. Hiernach hat man die Erfahrung gemacht, dass sandiges Terrain der Phylloxera sehr ungünstig ist, so dass man jetzt, wo thunlich, die seit Jahrhunderten vernachlässigten Districte aufsucht, in deren öde gelegenen Sandboden Reben angelegt werden. Dort, wo die Terrainverhältnisse es gestatten, erzielt man auch durch längeres Unterwassersetzen der mit Reben bepflanzten Grundstücke sicheren Erfolg. Die allerdings auch wirksame Behandlung des Bodens um die einzelnen Pflanzen mit Schwefelkohlentsoff, Sulfocarbonaten und Schwefelalkalien muss auf diejenigen Fälle beschränkt bleiben, wo der Werth der Anpflanzung einen solch verhältnissmässig grossen Aufwand rechtfertigt. Als erprobtes Radicalmittel hat sich die Anpflanzung amerikanischer Reben bewährt, auf welche unsere edleren Sorten gepfropft werden können und welche den Angriffen der Phylloxera nicht ausgesetzt sind.

Auch nicht unbeträchtliche Verwüstungen hat gerade in diesem Jahre in den Weinpflanzungen Frankreichs der gefürchtete Pilz Peronospora viticola angerichtet, dessen Mycelium im Blattgewebe wuchert und durch die Spaltöffnungen der Unterseite auswächst. Blätter und Blüthenstände werden dadurch vernichtet. Als wirksames Mittel haben sich Bespritzungen der Stöcke mit einer Mischung aus 100 Liter 6procentiger Kupfersulfatlösung und 15 Kilo mit 30 Kilo Wasser gelöschten Aetzkalk erwiesen. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 405.*)

Die Hypnon-Anwendung bei aufgeregten Geisteskranken hat Lailler wenigstens häufig gute Erfolge geliefert. Bei 13 damit behandelten Fällen wurde viermal Beruhigung und Schlaf vollständig erreicht, in sechs Fällen war der Erfolg ein theilweiser, in drei anderen blieb er ganz aus. Die Form der Darreichung war ein aromatischer Syrup aus 20 Tropfen Hypnon,

20 g Weingeist, 5 g Aqua Lauro-Cerasi und 275 g Syrupus Naphae gemischt. (*Bull. d. thérap. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 319.*)

Die therapeutische Verwendung von Tribromallyl hat Armand de Fleury versucht. Das Tribromallyl wird bekanntlich durch Einwirkung von Brom auf Jodallyl als farblose, mit Aether mischbare Flüssigkeit erhalten, welche bei 217° siedet, bei —10° in schönen Prismen erstarrt und ein spec. Gewicht von 2,436 besitzt. Nachdem durch Thierversuche ein Antagonismus gegenüber dem Strychnin und Picrotoxin constatirt war, wurden Dosen von 2—4 Tropfen subcutan applicirt und solche von 5 Tropfen bei Kranken innerlich gegeben. Angeblich sind mit diesem Mittel günstige Erfolge erzielt worden bei hysterischen Krämpfen, Asthma, Keuchhusten, Angina pectoris und Neuralgien. (*Journ. de méd. de Par. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV, p. 359.*)

Terebentenderivate haben Pesci und Bettelli aus reinem, linksdrehendem Terebenten hergestellt, nachdem ihnen früher geglückt war, aus Phellandren, dem durch geeignete Behandlung von Oleum Phellandrii gewonnenen Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$, ein Nitrophellandren, ein Phellandrendiamin und ein Amidophellandren zu erhalten. Bei gleicher Behandlung mit Salpetrigsäure lieferte ihnen in der That der linksdrehende Kohlenwasserstoff des Terpentinöles ein rechtsdrehendes Nitroterebenten $C^{10}H^{15}NO^{2}$, woraus durch nascirenden Wasserstoff die primäre Base Amidoterebenten, $C^{10}H^{15}NH^{2}$, hervorging, welche wieder linksdrehend ist. Die Autoren hoffen, dass es ihnen im weiteren Verfolg ihrer Arbeiten gelingen werde, die grosse Zahl dieser Kohlenwasserstoffe so zu klassificiren, dass nur eine kleine Zahl essentiell verschiedener Verbindungen übrig bleibe. (*Annali di Chimica e di Pharmacologia 1886, Settembre, p. 145.*)

Magnesia fluida. — Nach Art der in England und den Vereinigten Staaten beliebten Fluidmagnesia wird neuerdings von Zuchini eine Lösung von Magnesiumcarbonat in mit Kohlensäure unter Druck gesättigten Wasser in den Handel gebracht und zwar in Flaschen von etwa 1 Liter Inhalt, welche ungefähr 20 g der Verbindung $(CO^{3})^{2}MgH^{2}$ gelöst enthalten. Dieses Präparat, eigentlich Magnesiumbicarbonat, wird in Italien nach Angabe von Plevani zur Zeit viel gebraucht, zeichnet sich durch völlige Abwesenheit eines jeden unangenehmen Geschmacks, durch milde und sichere abführende Wirkung aus, kann als zweckmässiger Ersatz der Brausepulver in vielen Fällen dienen und ist nur in solchen Fällen contraindicirt, wo, wie bei Vergiftungen durch Säuren, jede Auftreibung und Spannung der Gewebe durch Gasentwicklung vermieden werden muss. (*L'Orosi, 1886, Settembre, p. 293.*)

Eulyptol hat Schmeltz ein von ihm seit längerer Zeit angewendetes Antisepticum getauft, welches er für eine chemische Verbindung hält, weil sich darin angeblich kein Phenol mehr nachweisen lässt, obgleich das Präparat aus 6 Theilen Salicylsäure, 1 Theil Eucalyptusöl und 1 Theil Phenol zusammengemischt wird. Ursprünglich nur bei chirurgischen Fällen äusserlich anstatt Jodoform, Sublimat oder Carbolsäure verwendet, wird es von dem genannten Arzt nun auch innerlich bei Gelenkrheumatismus, catarrhalischen Affectionen und Blasenleiden gegeben. (*Bull. de thérap. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. XIV., p. 414.*)

Eine seltene Art von Harngries, aus Calciumoxalat bestehend, hat Méhu beobachtet. Diese kleinen Concremente waren in der Zahl von 72 Stück entleert worden und hatten ein Durchschnittsgewicht von 0,00134 g. Sie waren glatt, glänzend, leicht elliptisch, graubraun, lieferten aber ein nahezu weisses Pulver, enthielten keine Harnsäure, Spuren von Phosphaten, waren in Essigsäure selbst beim Kochen nicht, wohl aber in Salzsäure löslich, aus welcher Lösung durch Ammon wieder Calciumoxalat ausfiel, das getrocknet beim Behandeln mit Schwefelsäure Kohlensäure und Kohlenoxyd lieferte. (*Separatabdruck aus den Annales des maladies des organes génitaux-urinaires.*)

Harn nach dem Gebrauch von Oleum Santali aethereum. — Wie mit Bestimmtheit von Méhu nachgewiesen wurde, enthält der Harn nach innerlicher Darreichnung von Oleum Santali stets einen harzigen Körper von Santelgeruch, welcher sich wie eine sehr schwache Säure verhält und durch Natriumphosphat in Lösung gehalten wird. Diese Substanz kann nach vorherigem Zusatz einer Säure dem Harn durch Ausschüttelung mit Aether entzogen werden, bei dessen Verdunstung sie als brauner Rückstand hinterbleibt, welcher mit concentrirter Schwefelsäure die gleiche, aus Gelb in Braun und Roth übergehende Farbenreihe giebt, wie Santelöl. (*Separatabdruck aus Ann. d. malad. des org. gén. urin.*) Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Dr. Wilhelm Reuss, Beiträge zur Kenntniss der salpetersauren Quecksilberoxydulsalze. 1886. Verlag von Gebrüder Häring, Braunschweig.

Wenn eine Inauguraldissertation, und eine solche ist die vorliegende Arbeit, im Buchhandel erscheint, so darf das wohl zumeist als ein Zeichen betrachtet werden, dass der in ihr behandelte Gegenstand auch für weitere Fachkreise Interesse bietet. Es ist das hier auch in der That der Fall, denn ein Blick in die Lehrbücher der allgemeinen und pharmaceutischen Chemie genügt, um sich zu überzeugen, dass man über Zusammensetzung wie Darstellung von salpetersaurem Quecksilberoxydul vielfach noch recht verschiedener Ansicht war. Der Verfasser der oben genannten Schrift, welche letztere zunächst die bekannten Litteraturangaben über den behandelten Gegenstand in übersichtlicher Zusammenstellung enthält, hat es sich angelegen sein lassen, hinsichtlich der näheren Bestandtheile der Mercuronitrate Klarheit zu schaffen. Durch Abänderungen der Mengenverhältnisse und sonstigen Versuchsbedingungen stellte er eine Reihe von solchen Mercuronitraten dar und er ermittelte dann die näheren Bestandtheile nach eigener, durch Schärfe und Uebereinstimmung der Resultate ausgezeichneter Methode. Dieselbe ist fast ausschliesslich eine volumetrische, indem das Quecksilber durch Ausfällen mit Chlornatrium im Ueberschuss und Bestimmung des Chlornatriumrestes mit Silbernitrat gefunden, die gebundene Salpetersäure nebst den gebundenen Hydroxylgruppen acidimetrisch bestimmt und schliesslich das Krystallwasser aus der Differenz berechnet wird. Eine theoretische Betrachtung über die innere Constitution der basischen und sauren Mercuronitrate bildet den Schluss der auch für Pharmaceuten lesenswerthen Abhandlung.

Heidelberg. Dr. *Vulpius.*

Lehrbuch der organischen Chemie von Emil Erlenmeyer. Sechste Lieferung. Redigirt von Dr. Otto Hecht, Professor am Realgymnasium zu Würzburg. Leipzig u. Heidelberg. C. F. Winter'sche Verlagshandlung. 1886.

Die vorliegende sechste Lieferung von Erlenmeyer's Lehrbuche, welche zugleich die zweite des zweiten Bandes ist, beendigt die Behandlung der Succinylverbindungen, geht sodann zu den Verbindungen der Gruppen $\overset{VII}{C^4H^3}$ (Butonyl), $\overset{VIII}{C^4H^2}$ (Butun), $\overset{IX}{C^4H^1}$ (Butunyl) und $\overset{X}{C^4}$ (Tetracarban) über. Hieran schliessen sich die entsprechenden Kohlenstoffverbindungen der Gruppe C^4H^8-Stufe (Butylen) in ihren verschiedenen Reihen, desgleichen die der Stufe C^4H^6 (Crotylen). Den Schluss der Lieferung bilden die Stufen C^4H^4, C^4H^2 und $\overset{II}{C^4}$. Von der ersten ist bis jetzt keine Verbindung mit Sicherheit bekannt,

von der zweiten ist das Diacetenyl HC ≡ C — C ≡ CH von Bayer als farbloses, eigenthümlich riechendes Gas dargestellt worden, und von der dritten Stufe endlich kennt man das Dijoddiacetenyl C^4J^2 = CJ ≡ C — C ≡ CJ und das Tetracarbanmonosulfid C^4S.

Wie bereits früher hervorgehoben, ist die Ausführung eine sehr gute, alles Wesentliche umfassende, knapp und exact in der Darstellung und mit erschöpfendem Litteraturnachweise versehen.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Die Fortschritte der Chemie. 1886. Leipzig, Verlag von Eduard Heinrich Mayer.

Das Werk ist eine Sonderausgabe aus der von Dr. Hermann J. Klein herausgegebenen und im Archiv schon oft anerkennend besprochenen Revue der Naturwissenschaften, so dass von einem näheren Eingehen auf den Inhalt desselben abgesehen werden kann. Jedoch möge bemerkt werden, dass der Verleger, wenn er sich einmal entschloss, den Chemischen Theil der Revue in einer besonderen Ausgabe herauszugeben, dem Charakter eines selbstständigen Buches durch Hinzufügung eines Inhaltsverzeichnisses wohl hätte gerecht werden können. Dadurch wäre die Benutzung desselben ungemein erleichtert und dadurch der Werth bedeutend erhöht worden, während andererseits der Preis von 4 ℳ trotzdem gewiss nicht erhöht zu werden brauchte.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Rhizodendron Oppoliense Göpp. Beschrieben von Dr. K. Gustav Stenzel. Ergänzungsheft zum 63. Jahresbericht der schles. Gesellschaft für vaterl. Kultur. Breslau. G. P. Aderholz' Buchhandlung. — Verfasser beschreibt in dem vorliegenden Hefte unter dem oben aufgeführten Namen einen in dem nahe bei Oppeln gelegenen Kreidebruche aufgefundenen, mit zahlreichen Luftwurzeln versehenen, verkieselten Farrnstamm unter Beifügung erläuternder Zeichnungen. Nach seinen eingehenden Untersuchungen steht derselbe der mit ihm den gleichen Fundort theilenden Gattung Protopteris zwar nahe, zeigt aber in seinem inneren Bau doch so wesentliche Abweichungen, dass ihm die Aufstellung als besondere Gattung gerechtfertigt erscheint. Alle Erscheinungen, namentlich die lockere Beschaffenheit seiner Gewebe, deuten darauf hin, dass derselbe nur eine geringe Höhe erreicht haben kann und zu den krautartigen zu zählen sein dürfte.

Jena. *Bertram.*

Bekenntnisse eines Opiumessers von Th. de Quincey. Deutsch von L. Ottmann. Stuttgart. Verlag von Rob. Lutz. 1886. — Dieselben wurden bereits im Jahre 1821 in einer englischen Zeitung bekannt gegeben, erschienen dann 1856 in einer umgearbeiteten, weit ausgedehnten besonderen Ausgabe und 1885 in einer nach dem ursprünglichen Text abgefassten kürzeren, die jetzt ins Deutsche übertragen. Nach einem Vorwort — S. 1—8 — giebt Verfasser auf S. 9—70 immer noch in ansehnlicher Breite einen Abriss seiner unglücklich verlebten Jugendjahre, in denen Entbehrungen aller Art, selbst Mangel an ausreichender Nahrung, Hungern, sein Loos gewesen. Diesem Umstande schreibt er ein späteres Magenleiden zu, das ihn zum Opium geführt hat. Auf den nächsten 25 Seiten schildert er dann in lebhaften Farben die Wonnen des Opiumessers, resp. des Opiumrausches, der mit dem Weinrausch etc. in keiner Weise zu vergleichen. Während Verfasser in den ersten Jahren das Opium nur in Intervallen und mässigen Dosen genommen, hat er dieselben allmählich bis zu der fast unglaublichen Höhe von 8000 Tropfen Tinctur pro die gebracht! Der letzte Theil des Buches schildert nun in wirklich ergreifender Weise die dadurch herbeigeführten Leiden, die schrecklichen Visionen, die beängstigenden Vorstellungen und Träume, wie das ver-

gebliche Ankämpfen gegen diese Leidenschaft. Wenn der Verf. am Schluss seiner Bekenntnisse andeutet, dass es ihm doch noch gelungen, auf den Genuss zu verzichten, so ist das eine Selbsttäuschung, und wird auch in einer Nachschrift berichtet, dass de Quincey bis zu seinem Tode mit geringen Unterbrechungen ein Opiumesser geblieben. Wenn zur Zeit an Stelle des Opiums das Morphium getreten ist, so dürften Wirkung und Folgen ziemlich dieselben sein und wenn namentlich in gewissen Kreisen die innerliche und äusserliche Verwendung desselben wirklich zugenommen, so dürfte eine Hinweisung auf diese Uebersetzung gerechtfertigt erscheinen. *Bertram.*

Bibliothek der gesammten Naturwissenschaften, unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner herausgegeben von Dr. Otto Dammer. Mit Farbendrucktafeln und Holzschnitten. Stuttgart. Verlag von Otto Weisert.

Nach dem Prospect beabsichtigt der Unternehmer aus dem Bereiche der gesammten Naturwissenschaften einzelne Gegenstände von hervorragender Bedeutung herauszugreifen und in selbstständigen Bänden herauszugeben. Zu diesem Behufe hat sich derselbe der Unterstützung und Mitwirkung einer Reihe von Gelehrten von bekannten Namen versichert und damit Bürgschaft gegeben, dass die Abhandlungen dem derzeitigen wissenschaftlichen Standpunkte und auch dem Bedürfnisse eines grösseren Publikums entsprechen. — In der vorliegenden 1. Lieferung behandelt Dr. Rahmer „Die Physiologie oder die Lehre von den Lebensvorgängen im menschlichen und thierischen Körper.“ In der Einleitung (S. 1—7) wird die Physiologie im weitesten Sinne als die älteste und umfassendste von allen Wissenschaften bezeichnet und ihre Entwickelung die Jahrhunderte hindurch bis zu den epochemachenden Werken Darwins und der neuesten Forscher dargelegt. In gleich fesselnder Sprache wird dann in besonderen Kapiteln die Physiologie des Stoffwechsels der Nahrungsmittel und der Ernährung erläutert und das Verständniss durch Abbildungen erleichtert. In der nächsten Lieferung wird die Physiologie der Muskeln, Nerven und Sinnesorgane folgen.

Das Werk soll die Grundlehren der Chemie und Physik bringen, die Astronomie, Wetterkunde, Mineralien und Gesteine berücksichtigen, ein Band alle Lebenserscheinungen besprechen, ein anderer die Lehren Darwins erläutern etc. Dasselbe erscheint wöchentlich in 4—5 Bogen starken Lieferungen à 1 ℳ und wird in 60—70 Lieferungen complett sein. Der Herausgeber hat sich eine dankenswerthe Aufgabe gestellt, möge der Erfolg seinen Erwartungen entsprechen. *Bertram.*

Dreiundsechzigster Jahresbericht der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur. Enthält den Generalbericht über die Arbeiten und Veränderungen der Gesellschaft im Jahre 1885. Breslau. Aderholz' Buchhandlung, 1886. — Es ist an dieser Stelle schon zu wiederholten Malen darauf hingewiesen worden, dass die „Jahresberichte der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur“ nicht etwa bloss trockene statistische Berichte über die äusseren Verhältnisse der Gesellschaft darstellen, sondern dass sie die Aufgabe erfüllen, ein Abbild zu geben von der wissenschaftlichen Thätigkeit der einzelnen Sectionen. Im vorliegenden Jahrgang ist abermals eine grosse Reihe werthvoller Arbeiten, die auch dem der Gesellschaft ferner Stehenden viel des Interessanten und Lehrreichen bieten, niedergelegt.

Bericht von Schimmel & Co. in Leipzig. Fabrik ätherischer Oele, Essenzen und chemischer Präparate. October 1886. Leipzig, 1886.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 24. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Die Ausmittelung giftiger Alkaloïde bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen mit Bezug auf den heutigen Stand der Ptomaïnforschung.

Von H. Beckurts in Braunschweig.

(Vortrag auf der XV. Generalversammlung des deutschen Apothekervereines zu Düsseldorf.)

Die Thätigkeit des deutschen Apothekers besteht nicht allein darin, für Güte und Reinheit der in der Officin zu dispensirenden Rohwaaren und Präparate, so wie für deren vorschriftsmässige Bearbeitung zu Arzneien Sorge zu tragen, sondern ist eine weit umfangreichere, denn als ein sehr wesentlicher Theil derselben muss die Aufgabe angesehen werden, bei Beurtheilung von Fragen aus dem Gebiete der öffentlichen Gesundheitspflege und der forensischen Chemie sachverständiges Urtheil abzugeben! Wird doch von dem Apotheker bei der sogenannten Staatsprüfung die Befähigung verlangt, eine vergiftete organische oder anorganische Substanz, ein Nahrungsmittel oder eine Arzneimischung in der Weise zu untersuchen, dass er über die Art des aufgefundenen Giftes oder der Verfälschung und, so weit dies nach der Beschaffenheit des vorgefundenen Giftes oder der Verfälschung verlangt werden kann, auch über die Quantität des Giftes oder des verfälschenden Stoffes eine möglichst zuverlässige Auskunft zu geben!

Damit ist der Apotheker darauf hingewiesen, in seiner Praxis und Studienzeit den Aufgaben der öffentlichen Gesundheitspflege und der forensischen Chemie ein warmes Interesse entgegen zu bringen. Deshalb darf ich wohl auf Ihr Einverständniss rechnen, wenn ich zu dem Vortrage, welchen ich, der an mich ergangenen Aufforderung folgend, an dieser Stelle zu halten beabsichtige, den Vorwurf aus dem Gebiete der forensischen Chemie entlehne.

Während der Nachweis mineralischer Gifte in Speisen, erbrochenen Massen oder Organen auch dann, wenn nur sehr geringe Mengen derselben vorliegen, meist keine Schwierigkeiten bereitet, gilt die Abscheidung und sichere Erkennung der zu der Gruppe der organischen Gifte gehörigen Alkaloïde schon von jeher als eine schwierige Aufgabe, denn die Isolirung der Alkaloïde und deren Reinigung, welche letztere zur Anstellung charakteristischer Reactionen unbedingt erforderlich ist, bedarf eines sehr sachkundigen Arbeiters.

Die Schwierigkeiten des Nachweises giftiger Alkaloïde erhöhen sich aber dadurch noch ganz erheblich, dass bei der Fäulniss besonders eiweissartiger organischer Massen pflanzlichen und thierischen Ursprungs basische Verbindungen entstehen, welche Cadaveralkaloïde, Leichenalkaloïde, Ptomaïne oder Ptomatine[1] genannt worden sind. Diese finden sich besonders häufig in faulenden Leichentheilen, namentlich in den bei vermutheter Vergiftung zur chemischen Untersuchung gelangenden Eingeweiden.

Ihr Auftreten hat den Theil der gerichtlichen Chemie, welcher sich mit der Ausmittelung der Pflanzenalkaloïde beschäftigt, desshalb wesentlich berührt, ja sogar den chemischen und physiologischen Nachweis der Pflanzenbasen in nicht geringem Grade gefährdet, weil diese basischen Fäulnissproducte, wie sie bei den zur Zeit üblichen Verfahren zur Abscheidung der Alkaloïde bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen erhalten werden, in ihrem allgemeinen Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien den Alkaloïden pflanzlichen Ursprunges gleichen, ja einige derselben hinsichtlich bestimmter charakteristischer Reactionen und physiologischer Wirkung bestimmten Pflanzenbasen ungemein ähnlich befunden sind.

So sind die auch in anderen Beziehungen höchst interessanten Ptomaïne für die gerichtliche Chemie von einschneidend practischer Bedeutung. Wiederholt hat sich diese schon gezeigt. Die Literatur hat eine Anzahl Criminalfälle angeführt, in welchen von Sachverständigen Ptomaïne mit Alkaloïden verwechselt worden sind. So z. B. in dem in Veranlassung des Todes des General Gibbone in Rom stattgefundenen Criminalprocesse, in welchem der Diener des Verstorbenen der Vergiftung seines Herrn durch Delphinin beschuldigt wurde, weil die Sachverständigen solches resp. das so genannte Gemenge der Alka-

1) Von πτῶμα das Gefallene, der Leichnam; nach R. Kobert ist „Ptomatine“ richtig, weil der Stamm von πτῶμα, seines Genitivs zu Folge, πτῶματ ist.

loïde der Rittersporarten, aus den Eingeweiden des verstorbenen Generals isolirt zu haben glaubten. Selmi wies jedoch überzeugend nach, dass das vermeintliche Delphinin eine der von ihm gerade um die Zeit des Processes häufig beobachteten Fäulnissbasen sei. Auch in dem Leichnam der Wittwe Sonzogno in Cremona behaupteten die ersten Sachverständigen ein Alkaloïd pflanzlichen Ursprungs, Morphin, aufgefunden zu haben. Die Verurtheilung der Angeschuldigten unterblieb aber, nachdem Selmi nachgewiesen hatte, dass auch in diesem Falle die für Morphin angesehene Substanz nichts anderes als ein Ptomaïn sei. Ein dritter Fall betraf eine angebliche Strychninvergiftung, und ist deshalb interessant, weil bei dieser Gelegenheit mit Sicherheit die Existenz von Ptomaïnen erbracht wurde, welche tetanisirende Wirkung besitzen, und die Anwesenheit von Ptomaïnen den physiologischen Nachweis von Strychnin trübt. Erwähnt mag auch der im Jahre 1874 vor den Assisen in Braunschweig verhandelte Giftmordprocess Brandes-Krebs werden, der erste, bei welchem im deutschen Reiche Ptomaïne eine Rolle spielten. Das von den ersten Sachverständigen aus den Eingeweiden des verstorbenen Bäckermeisters Krebs isolirte und für Coniin erklärte Alkaloïd wurde im Laufe der Verhandlungen von Otto in Hinblick auf die damals sich schon mehrenden Anzeichen der Existenz basischer Fäulnissprodukte, und nachdem die völlige Identität mit einem bekannten flüssigen Pflanzenalkaloïde nicht erbracht werden konnte, für ein Cadaveralkaloïd angesprochen.

Begreiflicher Weise waren diese Fälle Veranlassung, dass man den bei der Fäulniss auftretenden basischen Verbindungen ein lebhafteres Interesse entgegenbrachte, und manche früheren Beobachtungen, welche auf diese Bezug hatten, zur allgemeinen Kenntniss gelangten.

Die jetzt vorhandene Literatur über die Fäulnissbasen ist eine sehr umfangreiche, so dass es eines eingehenden Studiums bedarf, um sich über die diesen Gegenstand betreffenden, von zahlreichen Forschern gesammelten Erfahrungen und Beobachtungen zu informiren, zumal den Ptomaïnen im Laufe der Jahre eine weit grössere Bedeutung zugesprochen worden ist, als denselben ursprünglich zuerkannt wurde, denn nicht nur für den Gerichtschemiker ist die Kenntniss derselben von höchster Bedeutung, um sie mit absoluter Sicherheit von den aussen eingeführten Alkaloïden unterscheiden zu können, auch für Pathologie und Toxicologie ist das Studium der Ptomaïne von

Bedeutung in Hinblick auf die Erscheinungen bei jenen dunkeln Erkrankungen durch Wunden, so wie bei den in Folge des Genusses durch verdorbene Nahrungsmittel beobachteten eigenthümlichen Krankheitssymptomen, für welche Krankheiten sich dann volles Verständniss eröffnen wird, wenn wir die chemischen Fäulnissstoffe kennen gelernt haben.

In noch höherem Grade scheinen aber neuerdings die Ptomaïne an Bedeutung zu gewinnen, seit man immer mehr der Ansicht zuneigt, dass die grosse Mehrzahl der Krankheiten — die sogenannten Infectionskrankheiten — parasite Wesen als Urheber haben, deren einfaches Eindringen zur Erklärung der auftretenden Krankheitserscheinungen nicht ausreicht, deren Wirkung vielmehr so gedacht werden muss, dass durch die Thätigkeit der Bacillen wichtige Umsetzungen im Organismus vor sich gehen, wodurch entweder wichtige Organe aufgezehrt werden oder aus complexen Verbindungen direct giftige Produkte, d. h. Ptomaïne entstehen, wie solche ganz neuerdings in der That von einigen Forschern als die Producte der Thätigkeit bestimmter pathogener Bacterien erkannt worden sind. Man darf deshalb den Namen Ptomaïne nicht nur jenen stickstoffhaltigen basischen Verbindungen beilegen, welche sich durch die Kraft der Fäulnissbacterien aus stickstoffhaltigen Substanzen thierischen und pflanzlichen Ursprungs bilden, sondern muss alle jene basischen stickstoffhaltigen Producte als Ptomaïne bezeichnen, welche ihre Entstehung der Kraft von Bacterien überhaupt, sowohl der pathogenen, wie der Fäulnissbacterien, verdanken. An diese reiht sich vielleicht eine dritte Kategorie von Ptomaïnen, nämlich bestimmte giftige basische Stoffe, welche nach Gautier durch den Lebensprocess der Menschen und höheren Thiere selbst erzeugt werden und Leucomaïne[1] oder physiologische Ptomaïne genannt worden sind.

Husemann, Willgerodt, Gussenbauer, Gräbner, Öffinger, Dragendorff, Kobert, Brieger und Andere haben zu verschiedenen Zeiten sich der Mühe unterzogen, das auf Ptomaïne bezügliche Material zu sammeln und in mehr oder minder grosser Vollständigkeit zusammenzustellen.

Ich muss an dieser Stelle darauf verzichten, die einschlägigen Untersuchungen auch nur in annähernder Vollständigkeit Ihnen vor-

1) Von λευκῶμα = Eiweiss.

zulegen, nur einige der wichtigern älteren und die neueren Beobachtungen, namentlich soweit diese für die gerichtliche Chemie Bedeutung haben, werde ich berücksichtigen, um alsdann die Frage zu erörtern, ob die bislang gesammelten Erfahrungen auf dem Gebiete der Ptomaïnforschung es nicht angezeigt sein lassen, die bislang benutzten Methoden zur Auffindung der Alkaloïde bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen wesentlich umzugestalten.

Die Geschichte der Ptomaïne zerfällt in zwei scharf zu unterscheidende, zeitlich nicht genau zu trennende Epochen. In der ersten werden mit den verschiedensten Lösungsmitteln isolirte Extracte, oft nur sehr kleine, toxisch wirkende und physiologisch unwirksame, syrupöse Körper von den allgemeinen Reactionen der Pflanzenalkaloïde als Ptomaïne beschrieben, niemals aber wird ein chemisch reiner, wohl charakterisirter Körper dargestellt oder dessen Zusammensetzung erforscht. Wesentlich verschieden von den Ptomaïnen dieser Forschungsperiode sind die mit demselben Namen belegten Körper, welche erst in den letzten Jahren als wohl charakterisirte chemische Individuen, präcisirt durch chemische und physikalische Eigenschaften, aus den durch die Thätigkeit gewisser Bacterien gebildeten Producten der Fäulniss stikstoffhaltiger organischer Körper isolirt worden sind.

Die Ptomaïne unbekannter Zusammensetzung, welchen also der Stempel chemischer Reinheit abgeht, sind ausnahmslos nach den bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen üblichen Verfahren von Stas-Otto oder Dragendorff aus Cadavern, fauligen Organen oder verdorbenen Nahrungsmitteln isolirt. Die Zahl der beschriebenen Körper dieser Kategorie ist eine sehr grosse, chemisch reine Individuen finden sich wohl kaum unter ihnen, wodurch es sich wohl erklärt, dass alle auf dieselben bezüglichen Angaben nicht zu berichten wissen, dass aus verschiedenen Cadavern oder in Fäulniss befindlichen Substanzen zwei unter einander in jeder Beziehung übereinstimmende Ptomaïne isolirt wurden.

Das Verdienst, ein chemisch sogenanntes putrides Gift zuerst isolirt zu haben, gebührt Panum. Im Jahre 1859 beschreibt er solches als einen nicht destillirbaren, in Wasser löslichen, in Weingeist unlöslichen Körper, dessen Wirkung mit der des Schlangengiftes und des Curare zu vergleichen wäre. Auch andere Forscher, so C. O. Weber, Schwenninger, Stich, Thiersch schlossen sich der Ansicht Panum's bezüglich der chemischen Natur des putri-

den Giftes an, führten aber Versuche zur Isolirung desselben nicht aus.

Im Jahre 1865 wies der Apotheker Marquardt in Stettin ein von ihm „Septicin" genanntes Alkaloïd in Leichentheilen nach, welches dem Coniin sehr nahe stand und sich von diesem seinen Untersuchungen zu Folge nur dadurch unterschied, dass die wässerige Lösung sich beim Erhitzen nicht trübte. Dieses Septicin ist jedenfalls das erste Ptomaïn, welches bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung aufgefunden wurde.

Im Jahre 1868 fand Marquardt im Vereine mit Goeden nochmals eine coniinartige Cadaverbase. Sonnenschein konnte jedoch in den ihm auf Veranlassung von Marquardt zugesandten Leichenauszügen weder diese Base, noch irgend eine andere nachweisen. Gewiss muss man heute Marquardt, welcher die Base stets als Fäulnissproduct thierischen Ursprungs bezeichnet hatte, Recht geben, wenn er sich diesen negativen Befund Sonnenschein's durch eine weitere Zersetzung der fraglichen Auszüge erklärt, denn uns ist ja jetzt bekannt, dass die basischen Fäulnissproducte sich nur in gewissen Stadien der Fäulniss befinden, später sich verändern oder aber ganz verschwinden. In Anbetracht dieser Verhältnisse muss man gewiss Hager zustimmen, welcher schon im Jahre 1874 Marquardt als den eigentlichen Entdecker der Ptomaïne bezeichnete und die Ansprüche von A. Dupré und H. Bence Jones, welche im Jahre 1874 die Priorität der Entdeckung eines alkaloïdähnlichen Körpers in Cadavern für sich in Anspruch nahmen, als unbegründet zurückweisen, weil diese Forscher erst im Jahre 1866 unter dem Namen animalisches Chinoidin einen Körper beschrieben, welcher, aus thierischen und menschlichen Organen dargestellt, alle Reactionen der Alkaloïde gab und in Lösung die blaue Fluorescenz ähnlich dem Chinin zeigte.

Im Jahre 1868 gewannen Bergmann und Schmiedeberg aus fauler Hefe das toxisch wirkende „Sepsin", während ein Jahr später Suelzer und Sonnenschein in Berlin nach dem Verfahren von Stas-Otto aus Leichen und fauligem Fleische eine die allgemeinen Alkaloïdreactionen zeigende Fäulnissbase von dem physiologischen Verhalten des Atropins isolirte. Unter dem 9. Februar 1873 machte sodann Francesco Selmi in den Acten der Academie zu Bologna die bekannte wichtige Mittheilung über das Auftreten eigenthümlich basischer Körper bei der Fäulniss eiweissartiger Stoffe, welche den Alkaloïden pflanzlichen Ursprungs in vieler Beziehung

ähnlich waren. Selmi, welcher diese Fäulnissbasen mit dem Namen Ptomaïne belegte, gebührt das Verdienst, als der erste auf die Bedeutung derselben für die forensische Chemie aufmerksam gemacht zu haben. Diese Mittheilung Selmi's, sowie dessen weitere Untersuchungen über Ptomaïne wirkten ausserordentlich anregend. Im Jahre 1874 veranlassten sie Rörsch und Fassbender, über eine gelegentlich einer gerichtlich-chemischen Untersuchung im Jahre 1871 von ihnen gefundene Fäulnissbase von den Reactionen des Digitalins zu berichten. Einen ähnlichen Körper erhielt um dieselbe Zeit Gunning aus Leberwurst, welche in Middelburg Krankheitserscheinungen hervorgerufen hatte. Schwanert fand in den bereits in Fäulniss übergegangenen Gedärmen, in der Leber und Milz eines Kindes nach dem Stas-Otto'schen Verfahren im Jahre 1874 eine flüssige und stark flüchtige Base von dem Geruche des Propylamins in dem Aetherauszuge der alkalisch gemachten Leichenauszüge. Dieselbe Base wurde auch aus den Organen einer Leiche, welche bei 30° während 16 Tagen völlig gefault war, gefunden und als verschieden von den bislang durch Selmi, Rörsch und Fassbender gefundenen Basen erkannt. Das Auftreten flüssiger Fäulnissalkaloïde wurde überhaupt öfter beobachtet, so einer allerdings völlig ungiftigen von L. Liebermann bei Untersuchung eines ziemlich fauligen Magens, ferner einer stark toxisch wirkenden bei Gelegenheit des schon erwähnten Giftmordprocesses Brandes-Krebs, sodann von Brouardel und Boutmy in dem Leichnam einer Frau, welche nebst zehn anderen Personen an dem Genusse einer gefüllten Gans unter choleriformen Erscheinungen gestorben war. Dieselbe flüchtige Base wurde in den Resten jener unheilvollen Gans gefunden. Sie war dem Coniin sehr ähnlich, färbte sich aber nicht, wie dieses mit Salzsäure roth und entwickelte bei der Behandlung mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium nicht den Geruch nach Buttersäure. Sie wirkte toxisch, bereitete jedoch nicht die Vergiftungssymptome des Coniins. Dieser Fall ist deshalb höcht interessant, weil das Vorhandensein eines Ptomaïns von gleichen chemischen und physiologischen Wirkungen in einem verdorbenen Nahrungsmittel, der gefüllten Gans, und in dem Leichnam der damit vergifteten Person die Annahme nahelegt, dass das fragliche Ptomaïn die Ursache der tödtlich verlaufenen Intoxication war.

Auch das von Wolkenhaar im Jahre 1878 in dem Leichnam einer durch übermässigen Schnapsgenuss zu Grunde gegangenen

Frau aufgefundene Ptomaïn gehört zu den flüssigen Basen. Sie bildete eine ölartige Flüssigkeit von dem Nicotin ähnlichen Geruche und scharf brennendem Geschmacke.

Auch Selmi hat das Auftreten coniinähnlicher Basen bei der Fäulniss wiederholt beobachtet. Eine derselben glich dem Coniin so auffallend, dass er zu der Ueberzeugung gelangte, dass aus gewissen fixen Cadaveralkaloïden unter dem Einfluss oxydirender Vorgänge sich wirklich Coniin bilden könne!

Zu den fixen nicht flüchtigen Basen gehört das von Sonnenschein und Suelzer beschriebene, dem Atropin ähnliche Cadaveralkaloïd; Brouardel und Boutmy fanden zu wiederholten Malen Veratrin ähnliche Ptomaïne, so z. B. ein solches in der Leiche eines an Kohlendunst erstickten Individuums, welches in seinen chemischen Reactionen dem Veratrin glich, aber in physiologischer Beziehung von dem Veratrin verschieden war. Giotta und Selmi fanden bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen Strychninähnliche Basen. Auch dem Delphinin und Morphin, wie dem Atropin ähnliche Cadaverbasen sind wiederholt bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen beobachtet worden. Jedoch dürfte es zu weit führen und die mir zur Verfügung gestellte Zeit in wenig nutzbringender Weise ausfüllen, wollte ich alle die in der Literatur sich findenden zahlreichen Angaben über bei verschiedenen gerichtlich-chemischen Untersuchungen aufgefundene Ptomaïne heute berücksichtigen. Die meisten derartigen Beobachtungen rühren von Francesco Selmi her, jenem der Wissenschaft durch den Tod zu früh entrissenen italienischen Toxicologen. Aus den Untersuchungen desselben, welche er selbst in zwei umfangreichen Schriften niedergelegt und über welche Th. Husemann in unserer Vereinszeitschrift eingehend referirt hat, mag nur erwähnt werden, dass Selmi sich bei allen seinen Untersuchungen des Verfahrens von Stas-Otto bediente und darnach unterscheidet: 1) Ptomaïne, welche aus saurer, oder 2) Ptomaïne, welche aus alkalischer Lösung von Aether aufgenommen werden. 3) Ptomaïne, die aus alkalischer Lösung in Chloroform, 4) Ptomaïne, welche in Amylalkohol übergehen, und 5) Ptomaïne, welche von keinem dieser Lösungsmittel extrahirt werden. Er erhielt auf diese Weise basische Producte, welche hinsichtlich ihrer Reaction und Wirkung mit den Alkaloïden Morphin, Coniin, Atropin, Delphinin verwechselt werden konnten. Auch andere italienische Forscher, wie Brugna-

telli, Zenoni, Moriggia und Batistini lieferten Beiträge zur Kenntniss der Fäulnissbasen.

Während sich alle die bislang genannten Forscher bei Isolirung der Alkaloïde des Stas-Otto'schen Verfahrens bedienten, thaten die Arbeiten von Dragendorff, Körbrich, Gräbner und Spica dar, dass die Aufnahme von Fäulnissbasen auch bei dem Verfahren von Dragendorff nicht ausgeschlossen sei. Auch soll endlich kurz erwähnt werden, dass aus frischem Hundeblut, frischem Fleisch, aus den Producten der Magen- und Pancreasverdauung, sowie aus menschlichem Urin, aus fauligen Fischen, Austern und Muscheln, sowie auch aus verdorbenen Mais, Lupinen etc. basische Stoffe von den allgemeinen Reactionen der Pflanzenalkaloïde isolirt worden sind.

Auch über Vergiftungen, welche durch verdorbene Nahrungsmittel, Fleisch, Fische, Muscheln etc. hervorgerufen wären, und die unzweifelhaft auf in diesen enthaltene Ptomaïne zurückgeführt werden müssen, sind in der Literatur nicht selten verzeichnet. Nur einige Beispiele seien erwähnt. Böhm berichtet über eine Wurstvergiftung und ein sogenanntes Wurstptomaïn von Atropinartiger Wirkung, Roth über eine Vergiftung mit tödtlichem Ausgange, welche durch einen mit Schimmelrasen bedeckten Schinken hervorgerufen war, es gelang aus den Contentis des Magens und den Organen ein Alkaloïd zu isoliren, welches in chemischer Beziehung mit dem Aconitin Aehnlichkeit hatte; in einem andern Falle, der sich im Neustettiner Kreise ereignete, ergab die chemische Analyse der Leichentheile einen alkaloïdähnlichen Körper, dessen Reactionen mit denen des Coniins übereinstimmten. Auch sei an den schon von mir erwähnten, durch Brouardel und Boutmy beschriebenen Vergiftungs-Fall erinnert, welcher durch den Genuss einer verdorbenen gefüllten Gans herbeigeführt war, in welcher eine dem Coniin ähnelnde flüssige Base gefunden wurde. Ueber Wurstvergiftungen ist namentlich aus Württemberg berichtet worden. In den Acten des Collegii archiatralis zu Stuttgart zu Ende des vorigen und Anfang dieses Jahrhunderts wird oft auf die Uebereinstimmung der Erscheinungen bei Wurstvergiftung mit Vergiftungen durch Belladonna hingewiesen. Auch in den Schriften des Arztes Kerner aus den Jahren 1820 bis 1822 wird auf die Aehnlichkeit des Wurstgiftes in chemischer und physiologischer Beziehung mit gewissen Pflanzenalkaloïden aufmerksam gemacht. Vergiftungen nach dem Genusse verdorbener Fische sind namentlich in Russland vielfach beobachtet worden.

Endlich sei es nur am Schluss dieses ersten Abschnittes noch gestattet, darauf hinzuweisen, dass Selmi in Cadavern solcher Personen, welche an Arsenvergiftung zu Grunde gingen, flüchtige und nicht flüchtige Arsenhaltige, höchst giftige Ptomaïne gefunden hat, welche wahrscheinlich zu der Kategorie der den Stickstoffbasen entsprechenden Arsinen gehören, und Brouardel und Boutmy glaubten diese Beobachtungen Selmi's bestätigen zu können. Ich weise mit um so grösserm Nachdruck auf diese Verbindungen hin, weil die neueren Forschungen auf dieselben sich nicht erstrecken, eine Klarstellung der Zusammensetzung dieser wichtigen Körper aber für die Toxicologie von hoher Bedeutung ist.

Auch ein historisches Interesse bieten diese Arsine; die Thatsache der Bildung solcher Körper ist vielleicht geeignet, den Schleier zu lüften von jenen geheimnissvollen sogen. schleichenden Giften, welche um die Mitte des 17. Jahrhunderts unter den Namen Aqua Toffana, Acquetta di Perugia etc. eine bedeutende Rolle spielten und von deren Bereitung uns nichts weiter überliefert ist, als dass sie aus Arsenik und dem Safte unschädlicher Pflanzen, oder durch Aufstreuen von Arsenik auf das Fleisch frisch geschlachteter Schweine und späterer Aufsammlung des Saftes bereitet sein sollen.

Die in den angeführten und zahlreichen anderen Fällen angeblich isolirten Ptomaïne werden nach Eigenschaften und Wirkungen sehr verschieden beschrieben. Flüssiger und flüchtiger Verbindungen werden neben syrupförmigen und extractförmigen oder amorphen Massen Erwähnung gethan, die Wirkung wird bald als eine starkgiftige bezeichnet, bald wird der Fäulnissbase jede Wirkung auf den Organismus abgesprochen. Ihr Geschmack wird als ein scharfer, zuweilen auch als ein bitterer geschildert. Gegen Lösungsmittel verhalten sie sich sehr verschieden, die meisten sind in Aether und Amylalkohol, einige in Petroleumäther und Benzol, ein kleiner Theil in keinem der genannten Lösungsmittel löslich. Auch gegen Fällungsmittel zeigen sie ein ungleiches Verhalten und geben mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure Niederschläge, andere werden durch diese Reagentien oder einen Theil derselben nicht gefällt. Vielen Ptomaïnen werden stark reducirende Eigenschaften zugeschrieben, welche wohl auf Rechnung einer meist bei unvollkommenem Zutritt von Luft vollzogenen Fäulniss zu schreiben sind. Mit verschiedenen Reagentien liefern die meisten derselben Färbungen, welche denen einzelner Pflanzenalkaloïde mehr

oder weniger gleichen. Jedoch sind kaum Fälle bekannt geworden, in welchen ein Ptomaïn in all und jeder Beziehung einem Pflanzenalkaloïde glich, vielmehr zeigte sich stets nur Uebereinstimmung in der einen oder anderen Reaction. Von Versuchen, einen als chemisches Individuum wohl charakterisirten Körper aus den Producten der Fäulniss zu isoliren, dessen Zusammensetzung zu erforschen, ist in allen diesen Arbeiten nichts verzeichnet. Aus diesem Grund sind die nach dem Vorgange Selmi's mit dem Namen Ptomaïne belegten Körper vom chemischen Standpunkte als wohl charakterisirte chemische Verbindungen nicht zu bezeichnen.

Die Kenntniss dieser Verbindungen als Producte der Lebensthätigkeit der Fäulnissbacterien hat für die wissenschaftliche Erforschung dieser daher nur eine historische Bedeutung; die das Auffinden derselben betreffenden Beobachtungen bilden nur die Basis, auf welcher eine exacte chemische Forschung an die Isolirung der wirklichen basischen Fäulnissproducte herantreten konnte, dagegen haben dieselben für die gerichtliche Chemie, wie noch gezeigt werden wird, eine eminent practische Bedeutung.

Nachdem somit Jahre lang das Auftreten basischer Verbindungen von dem allgemeinen Verhalten der Alkaloïde beobachtet, deren Bedeutung für die forensische Chemie erkannt war, und namhafte Chemiker an der Ptomaïnforschung Antheil genommen hatten, sind es doch erst die mit viel Eifer und Geschick ausgeführten Arbeiten Brieger's, welchen wir die Kenntniss einer grossen Anzahl wohl charakterisirter Fäulnissbasen zu verdanken haben, welche theils neue, bislang nicht bekannte, theils mit bereits bekannten Individuen identische Körper repräsentiren. In drei ganz vorzüglichen, bei A. Hirschwald in Berlin erschienenen Arbeiten hat L. Brieger seine diesbezüglichen, im Laufe der letzten vier Jahre ausgeführten Forschungen, welche eine neue Aera in der Geschichte der Fäulnissalkaloïde inauguriren, niedergelegt.

Brieger bezeichnet Nencki als den Entdecker der mit dem Namen Ptomaïne belegten Körper, sofern man unter diesen wohl charakterisirte chemische Verbindungen versteht, da dieser im Jahre 1876 in seinen epochemachenden Arbeiten über die Fäulniss stickstoffhaltiger Substanzen zuerst ein basisches Fäulnissproduct, das Collidin ($C^8H^{11}N$) isolirt habe. Auch Gautier und Étard haben vor Brieger bei der Fäulniss von Fischfleisch zwei wohl charakterisirte ölige und farblose Fäulnissbasen, von welchen die eine

wahrscheinlich identisch mit dem Collidin, die andere von der Zusammensetzung $C^9H^{13}N$ wahrscheinlich isomer mit dem Parvolin ist, dargestellt, während Guareschi und Mosso aus faulendem Blute eine amorphe Base der Formel $C^{10}H^{13}N$ oder $C^{10}H^{15}N$ dargestellt haben. Da aber sowohl Gautier und Étard, wie auch Guareschi und Mosso zur Isolirung der Ptomaïne die alkalisch gemachten Auszüge mit Chloroform ausschüttelten, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die angeblichen Ptomaïne durch Einwirkung von Chloroform und Kali auf die nie fehlenden Ammoniakverbindungen künstlich hergestellte Basen (Carbylamine) sind.

Brieger bediente sich zur Isolirung von Fäulnissbasen nicht der zur Abscheidung der Alkaloïde gebräuchlichen Verfahren von Stas-Otto oder Dragendorff, weil diese die Gewinnung reiner Ptomaïne nicht ermöglichen, sondern bewerkstelligte dieselbe nach neuen Methoden, welche auch jede Bildung von Kunstproducten ausschliessen.

Das von Brieger benutzte Verfahren besteht darin, dass die gefaulten Massen mit durch Salzsäure ganz schwach angesäuertem Wasser ausgezogen werden, die Colatur zum Syrup eingedunstet und dieser mit Weingeist aufgenommen wird. Das weingeistige Filtrat wird abermals eingedunstet, der Rückstand wieder mit Weingeist behandelt und die klare alkoholische, von Mineralbestandtheilen möglichst freie Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid versetzt, wodurch ein Theil der Fäulnissbasen niedergeschlagen wird, ein anderer Theil in Lösung bleibt. Der Quecksilberchloridniederschlag wird abfiltrirt, getrocknet und wiederholt mit heissem Wasser ausgekocht, wobei nur die Quecksilberchloriddoppelverbindungen der organischen Ammoniakderivate in Lösung gehen, Peptone und Albuminate, welche mit ausgefällt wurden, aber unlöslich bleiben. Durch die verschiedene Löslichkeit der Quecksilberchloriddoppelsalze lassen sich oft schon einige der vorhandenen Basen trennen, zur weitern Isolirung fällt man das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff aus und erhält aus dem Filtrate vom Schwefelquecksilber die Salze der Basen direct in reinem Zustande oder nach dem Fällen mit Platinchlorid, Goldchlorid oder Picrinsäure in Form von leicht trennbaren Doppelsalzen. Die durch Quecksilberchlorid nicht niedergeschlagenen Basen werden aus dem vom Quecksilber befreiten Filtrate des Quecksilberchloridniederschlages durch Eindunsten, Aufnahme des

Rückstandes mit Weingeist und eventuell Fällung mit Gold- und Platinchlorid in reinem Zustande erhalten. Die von Brieger beschriebenen und isolirten Ptomaïne sind in solche, welche ihre Entstehung Fäulnissbacterien, und solche, welche dieselbe pathogenen Bacterien verdanken, einzutheilen. Auch muss man hinsichtlich der physiologischen Wirkung zwischen giftigen und ungiftigen unterscheiden, von denen man die ersteren Toxine genannt hat.

Aus faulendem Fleische isolirte Brieger ausser Cholin zwei Ptomaïne: Neuridin $C^5H^{14}N^2$ und Neurin $C^5H^{13}NO$. Das Neuridin, in reinem Zustande in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzin unlöslich, geht leicht in diese Lösungsmittel ein, so lange demselben noch thierische Stoffe anhaften, so dass bei dem Stas-Otto'schen und dem Dragendorff'schen Verfahren stets die Gefahr nahe liegt, unreines Neuridin in die Extracte aufgenommen zu haben. Dieses Verhalten des im thierischen Körper sehr verbreiteten Körpers ist deshalb für den Gerichtschemiker besonders wichtig. Die Lösung des salzsauren Salzes wird durch Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorantimonsäure, Pikrinsäure, Kaliumwismuthjodid, Goldchlorid gefällt, während Quecksilberchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Jodwasserstoff, Gerbsäure, Ferrocyankalium und Eisenchlorid weder Farbenveränderungen noch Niederschläge geben. Die reine Base ist ungiftig, dagegen die mit andern Fäulnissstoffen verunreinigte Substanz toxisch.

Aus den Mutterlaugen des Neuridins wurde das Neurin isolirt, welches stark toxisch wirkt und zwar muskarinartige Wirkung äussert. Die Bildung wird durch Abspaltung eines Moleküls Wasser aus dem Cholin in Folge der Wirkung der Fäulnissbacterien erklärt. Die Lösungen der Neurinsalze werden durch Phosphormolybdänsäure, Phosphorantimonsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid, Kaliumcadmiumjodid, Jodjodkalium, Jodwasserstoffsäure, Gerbsäure und Quecksilberchlorid gefällt, während Phosphorwolframsäure keinen Niederschlag erzeugt.

Die salzsaure Lösung des dem Neurin sehr ähnlichen Cholins, welchem man auch bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen begegnen kann, wird abweichend von der des Neurins durch Gerbsäure nicht, wohl aber durch Phosphorwolframsäure gefällt.

Aus faulem Fischfleisch wurde von Brieger eine giftige, dem Aethylendiamin isomere Base, vielleicht Aethylidendia-

min ($C^2H^4(NH^2)^2$), Muscarin ($C^5H^{15}NO^3$) und das physiologisch unwirksame Gadinin[1] ($C^6H^{17}NO^2$) isolirt.

Die Lösung der in Wasser leicht löslichen Nadeln des chlorwasserstoffsauren Gadinins wird durch Goldchlorid nicht, wohl aber durch Platinchlorid, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure und Picrinsäure gefällt. Aus total zersetztem Käse konnte nur ein Ptomaïn, das schon erwähnte Neuridin erhalten werden. Aus faulem Leim erhielt Brieger, abweichend von den Resultaten Nencki's, in besonders reichlicher Menge ebenfalls Neuridin, ausserdem Dimethylamin und eine muscarinartige Base, aus fauler Hefe gelang es demselben Forscher nur eine Base, Dimethylamin, zu isoliren.

War so die Thatsache constatirt, dass solche Basen durch die Einwirkung von Fäulnissbacterien aus den thierischen Geweben entstehen, so musste jetzt der Beweis erbracht werden, dass auch bei der Fäulniss menschlicher Cadaver eben solche wohl definirbare chemische Körper basischer Natur sich bilden. Auch diese für die gerichtliche Chemie so überaus wichtige Frage hat Brieger dadurch entschieden, dass er durch exact ausgeführte Versuche ermittelte, dass in den verschiedenen Stadien der Zersetzung und bei verschiedener Temperatur sowohl durch langsame Verwesung ohne erhebliche Sauerstoffzufuhr, als durch rasch verlaufende Zersetzung sich basische Producte bilden; manche derselben verschwinden mit der Zeit und andere treten an ihre Stelle, oft so, dass, während gewisse Basen anfangs spärlich vertreten sind, mit dem zeitlichen Verschwinden anderer basischer Substanzen die Ausbeute an ersteren relativ immer reichlicher wird.

In dem ersten Stadium des Zerfalls der menschlichen Cadaver wurde nur Cholin gefunden. Neben diesem konnte bereits am dritten Tage der Verwesung aus den innern Organen, gleichgültig, ob dieselben aus dem Innern fauler Leichen herausgeholt, oder ob sie dem Einflusse der Luft direct ausgesetzt waren, das schon mehrfach erwähnte Neuridin erhalten werden. Die Ausbeute an Neuridin gestaltet sich nach Brieger von Tage zu Tage reichlicher, wogegen das Cholin allmählich verschwindet und dafür Trimethylamin auftritt. Cholin war bei den Versuchen stets schon nach 7tägiger Fäulniss verschwunden, während Neuridin erst nach 14tägiger Fäul-

1) Von Gadus callarias, Dorsch.

niss nicht mehr zu constatiren war. Unter den basischen Verbindungen eines spätern Stadiums der Fäulniss menschlicher Organtheile treten zwei, das Cadaverin $C^5H^{16}N^2$ und das Putrescin $C^4H^{12}N^2$ meist gemeinschaftlich auf.

Das Cadaverin bildet ein mit den Wasserdämpfen flüchtiges dickflüssiges Liquidum, welches bei 115—120° siedet, an der Luft begierig Kohlensäure anzieht und dabei krystallinisch erstarrt. Es besitzt einen äusserst unangenehmen, an Coniin erinnernden Geruch und ist vielleicht mit jener Base identisch, welche wiederholt als Leichenconiin beschrieben worden ist. Die Lösung des salzsauren Cadaverins giebt mit

Phosphorwolframsäure ein weisses, im Ueberschuss lösliches Präcipitat,

Phosphormolybdänsäure einen weissen, krystallinischen Niederschlag,

Kaliumwismuthjodid rothe Krystallnadeln,

Jodjodkalium
jodhaltiger Jodwasserstoffsäure } braune Krystallnadeln,

Pikrinsäure gelbe Nadeln,

chromsaurem Kalium und Schwefelsäure rothbraune, bald verschwindende Fällung,

Eisenchlorid und Ferricyankalium schwach blaue Färbung.

Das Putrescin (von putresco, faul werden, verwesen) bildet eine unzersetzt flüchtige, wasserklare, ziemlich dünne Flüssigkeit, von eigenthümlichem, spermaähnlichem, an Pyridin in Etwas erinnerndem Geruch, welche auch energisch Kohlensäure aus der Luft anzieht, und bei 135° siedet. Das in langen farblosen Nadeln krystallisirende Hydrochlorat ($C^4H^{12}N^2$, 2 HCl) ist nicht hygroskopisch, in Wasser leicht löslich, dagegen in absolutem Alkohol vollkommen unlöslich, eine Eigenschaft, welche man zur Trennung von dem salzsauren Cadaverin wohl ausnutzen kann. In der Lösung des Chlorhydrats erzeugt Phosphorwolframsäure weisse, Phosphormolybdänsäure gelbe Fällung, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid erzeugen anfangs amorphe, später krystallinisch werdende Niederschläge, Jodjodkalium, jodhaltige Jodwasserstoffsäure geben braune krystallinische Präcipitate, Pikrinsäure giebt schön ausgebildete, schwer lösliche Nadeln. Die in Wasser schwer lösliche Platindoppelverbindung $C^4H^{12}N^2 . 2 HCl . PtCl^4$ und das Golddoppelsalz $C^4H^{12}N^2 . 2 HCl . AuCl^4 . 2 H^2O$ bilden sechsseitige Blättchen.

Mit dem Cadaverin von gleicher Zusammensetzung ist ein auch in dem späteren Stadium des Fäulnissprocesses auftretende Base, das Saprin (von σαπρός faul, verfault), eine schwach pyridenartig riechende, unzersetzt destillirbare Flüssigkeit. Cadaverin und Saprin unterscheiden sich von einander in folgender Weise:

	Cadaverin.	Saprin.
Platindoppelsalz.	rhombische, in Wasser schwer lösliche Krystalle.	spiessige, in Wasser leichter lösliche Krystalle.
Hydrochlorat.	an der Luft zerfliessliche Nadeln.	Nicht zerfliessliche Nadeln.
Golddoppelsalz.	prachtvolle Nadeln.	nicht darstellbar.
Färbung mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure.	rothbraun.	farblos.

Alle diese Fäulnissbasen wie Cholin, Neuridin, Cadaverin, Putrescin, Saprin sind physiologisch indifferent; exquisit toxisch wirkende Basen vermochte Brieger aus menschlichen Leichen erst zu isoliren, als diese nach vierzehntägiger bis dreiwöchentlicher Verwesung untersucht wurden. Es gelang erst eine der hier auftretenden Basen, das Mydaleïn (von μυδαλέος, durch Nässe verdorben, faul) in solchen Mengen zu erhalten, dass seine Natur festgestellt werden konnte. Die Lösung des nur schwer krystallisirenden salzsauren Salzes zeigte gegen Alkaloidreagentien das folgende Verhalten:

Es gaben:

Platinchlorid	mikroskopisch zu Büscheln vereinigte Nädelchen.
Goldchlorid	Oeltropfen.
Phosphormolybdänsäure	gelbe amorphe Fällung.
Phosphorwolframsäure	weisses im Ueberschuss lösliches Präcipitat.
Kaliumquecksilberjodid	gelbe Oeltropfen.
Kaliumwismuthjodid, Jodjodkalium, Jodhaltige Jodwasserstoffsäure	schmutzig braunes Oel.
Pikrinsäure	gelbes Oel.
Ferridcyankalium und Eisenchlorid	sofort intensive Blaufärbung.

Die Analyse des Platindoppelsalzes führte zu Zahlen, aus welchen eine bestimmte Formel sich noch nicht ableiten, wohl aber ersehen liess, dass auch dieses Ptomaïn ein Diamin mit vier oder fünf Atomen Kohlenstoff im Molekül darstellt.

Bei einer erst ganz kürzlich veröffentlichten Versuchsreihe, in welcher menschliche Leichentheile (Herz, Lungen, Leber, Milz etc.) und auch Pferdefleisch ca. 4 Monate in allseitig abgeschlossenem geräumigen Behältniss bei einer Temperatur von — 9 bis + 5° sich selbst überlassen waren, konnte Brieger neben Cadaverin und Putrescin eine ungiftige, nicht unzersetzt flüchtige Base von der Formel $C^8H^{11}NO$, das Mydin, welches starkes Reductionsvermögen besitzt, ein in farblosen Blättchen krystallisirtes Chlorhydrat und ein in breiten bei 195° schmelzenden Prismen krystallisirendes Pikrat giebt, und eine giftige Base, das Mydatoxin, sowie das giftige Methyl-Guanidin isoliren. Das Mydatoxin, $C^6H^{13}NO^2$ bildet einen stark alkalisch reagirenden Syrup, welcher im Vacuum zu in Alkohol und Aether unlöslichen Blättchen erstarrt. Das leicht lösliche Platindoppelsalz ($C^6H^{13}NO^2 . 2HCl . PtCl^4$) schmilzt bei 193°. Aus einer Mischung von Ferricyankalium und Eisenchlorid erzeugt es Berlinerblau.

Aus unter denselben Bedingungen der Fäulniss überlassenen Fischen (Barsch, Häring, Hecht, Seedorsch) stellte O. Bocklisch nach dem Brieger'schen Verfahren eine grosse Zahl von Basen dar, so aus Barsch: Cadaverin, Dimethylamin, Trimethylamin, Neuridin; aus Häring: Cadaverin, Putrescin, Methylamin, Trimethylamin; aus Hecht: Cadaverin, Putrescin, Methylamin, Diaethylamin; aus Seedorsch: Cadaverin, Putrescin, Methylamin.

Alle diese Basen sind ungiftig oder so wenig toxisch, dass sie nicht als Urheber von Vergiftungserscheinungen gelten können. Das giftige Princip durch Fäulniss verdorbener Fische zu fassen, ist nicht gelungen, weil die hier auftretenden Toxine keine leicht fassbaren Doppelverbindungen eingehen, diese vielmehr leicht löslich sind. Bemerkenswerth ist, dass in dem ersten Stadium der Fischfäulniss die toxischen Erscheinungen am heftigsten auftreten, während bei der Fleischfäulniss in den ersten Tagen das Auftreten stark giftiger Ptomaïne nicht, sondern erst im spätern Stadium wahrgenommen ist. Zu den stark giftigen Ptomaïnen gehört auch das von Brieger isolirte giftige Princip der giftigen Miesmuschel, das Mytilotoxin $C^6H^{15}NO^2$.

Die Thatsache, dass Fäulnissbacterien eine grosse Anzahl basischer Körper aus den Eiweisssubstanzen zu bilden vermögen, liess, worauf

schon Maas aufmerksam gemacht hat, erwarten, dass die pathogenen Bacterien dieselbe Eigenschaft, vielleicht in höherem Maasse, besitzen. Bezüglich der durch pathogene Bacterien gebildeten Ptomaïne liegen bereits verschiedene Angaben vor. So finden sich solche über giftige Ptomaïne von Koch, Nicati und Rietsch bei Cholera, von Hoffa bei dem Milzbrand, von Rosenbach und Flügge beim Tetanus traumaticus. Die von diesen Forschern beschriebenen Basen entbehren aber noch des erforderlichen Grades der Reinheit, um sie als ein bestimmtes chemisches Individuum und Producte der Lebensthätigkeit pathogener Bacterien charakterisiren zu können. Dagegen verdanken wir Brieger die Kenntniss reiner Basen, welche ihre Entstehung unzweifelhaft der Kraft pathogener Bacterien verdanken.

Aus Culturen der Koch-Eberth'schen Typhusbacillen gelang es ihm ein Toxin von stark basischen Eigenschaften zu isoliren, welches entsprechend der Formel $C^7H^{17}NO^2$ zusammengesetzt und Typhotoxin genannt worden ist. Aus den Culturen, welche den Erreger des Tetanus enthielten, wurde eine starke Base isolirt, das Tetanin, welche nach der Formel $C^{13}H^{30}N^2O^4$ zusammengesetzt ist und bei Thieren den gleichen Symptomen-Complex vermittelt, welchen wir bei Menschen als das Krankheitsbild des Tetanus zusammenfassen.

Ich kann meine Mittheilungen über die Ptomaïne von bestimmter Zusammensetzung nicht abschliessen, ohne auch noch die dritte Kategorie derselben zu erwähnen, welche ihre Bildung nicht pathogenen oder Fäulnissbacterien verdanken, sondern durch den Lebensprocess der Menschen und höheren Thiere gebildet werden.

Leucomaïne nennt Armand Gautier diese von ihm entdeckten basischen Verbindungen, als welche er beschreibt: Xantokreatinin $C^5H^{10}N^4O$, Crusokreatinin $C^5H^8N^4O$, Amphikreatinin $C^9H^{19}N^9O^4$, Pseudoxanthin $C^4H^5N^5O$ und zwei Basen, welchen er die Zusammensetzung $C^{11}H^{24}N^{10}O^5$ und $C^{12}H^{24}N^{11}O^5$ zuschreibt. Diese Körper bedürfen noch eines eingehenden Studiums; möglicher Weise existiren zwischen diesen und den durch Fäulniss entstandenen Ptomaïnen Beziehungen in der Weise, dass in ihnen die Muttersubstanzen der Ptomaïne zu suchen sind; vielleicht sind es aber selbst Fäulnissbasen, welche vom Darmtractus aus in den Blutstrom aufgesogen und von diesem aus in den Sekreten ausgeschieden oder in dem Gewebe deponirt worden sind. (Schaer.)

Die von Brieger erhaltenen chemisch wohl charakterisirten Fäulnissbasen sind entweder flüssige Körper von bestimmtem Siedepunkte oder feste krystallinische Substanzen. Die Salze derselben zeigen, wie dieses auch von Ptomaïnen im Sinne Selmi's angegeben, die sogenannten allgemeinen Alkaloïdreactionen; jedoch verhalten sich die verschiedenen Ptomaïne ganz verschieden gegen die gebräuchlichen Alkaloïdreagentien, ein Verhalten, welches bei der differenten chemischen Constitution der einzelnen Ptomaïne à priori zu erwarten war. Aus diesem Grunde ist ebenfalls der Annahme eines Gruppenreagens für Ptomaïne, durch welche man diese von den Pflanzenalkaloïden zu unterscheiden im Stande ist, völlig illusorisch. Die seiner Zeit für diesen Zweck angegebenen Reactionen, so z. B. um eine zu erwähnen, die von Brouardel und Boutmy — Blaufärbung bei Zusatz von Ferricyankalium und Eisenchlorid — angegebene, sind, abgesehen davon, dass Pflanzenalkaloïde dieselben auch geben, noch desshalb völlig werthlos, weil nur einige Ptomaïne diese hervorrufen. So bewirkt von den erwähnten Fäulnissbasen nur Cadaverin, Saprin und Mydaleïn die Blaufärbnng.

In reinem Zustande sind sie in den gebräuchlichen Extractionsmitteln sehr wenig oder gar nicht löslich, während sie im unreinen Zustande von diesen, namentlich von Aether und Amylalkohol reichlich aufgenommen werden. In ihrer physiologischen Wirkung sind die einzelnen Basen sehr verschieden, einige derselben sind giftig, andere dagegen physiologisch vollkommen unwirksam. Von den Fäulnissbasen sind Neuridin, Cadaverin, Putrescin, Saprin, Mydin ohne physiologische Wirkung. Cholin äussert erst in sehr grossen Dosen Muscarinartige Wirkung, auch Trimethylamin wirkt nur in grossen Dosen toxisch, exquisit giftig wirkten Neurin, Muscarin, Aethylendiamin, Mydaleïn, Methyl-Guanidin und Mydatoxin. In den ersten Stadien der langsam sich vollziehenden Fäulniss ist das Vorkommen toxischer Ptomaïne nicht beobachtet. Nur bei der Fischfäulniss scheinen sich in den ersten Stadien giftige, aber leicht oxydirbare und deshalb bislang nicht isolirte Basen zu bilden.

Jedoch ist nicht unbeachtet zu lassen, dass leicht aus ungiftigen Ptomaïnen giftige Verbindungen entstehen können. So geht das Cadaverin, welches, wie später noch gezeigt werden wird, aus Pentamethylendiamin besteht, nach Versuchen von Ladenburg durch rasche Distillation des Chlorhydrats unter Verlust an Ammoniak in das giftige Piperidin über. Warum sollte nicht, so schreibt

Brieger, sich diese Umwandlung auch vermöge der Action lebender Kräfte vollziehen und somit aus einem ungiftigen Körper durch einfache Processe ein stark giftiges Product entstehen?

Was nun die Constitution der Ptomaïne anbelangt, so hat diese neben dem theoretischen Interesse auch eine eminent practische Bedeutung, namentlich für die durch die Thätigkeit pathogener Bacterien entstandene, weil wir dadurch einen Blick gewinnen in die eigentliche Thätigkeit der Bacterien, deren chemischer Kraft wir die Ptomaïne verdanken. Die chemische Natur der Ptomaïne gestattet uns, den Schluss zu ziehen, aus welchen complexen Organbestandtheilen die Bacterien die Bausteine zum Aufbau genommen haben und damit dem Arzte die Ursachen der Krankheitserscheinungen klarzulegen. Von den als Producte der Fäulniss isolirten Ptomaïnen sind ihrer Constitutionen nach bekannt

Methylamin	$N\begin{matrix}CH^3\\H^2\end{matrix}$
Dimethylamin	$N\begin{matrix}(CH^3)^2\\H\end{matrix}$
Trimethylamin	$N(CH^3)^3$
Aethylamin	$N\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}$
Diaethylamin	$N\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\H\end{matrix}$
Triaethylamin	$N(C^2H^5)^3$
Cholin	$\left.\begin{matrix}C^2H^4OH\\(CH^3)^3\end{matrix}\right\}NOH$
Neurin	$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\(CH^3)^3\end{matrix}\right\}N.OH$
Methylguanidin	$NH.C.\left\{\begin{matrix}NH^2\\NH.CH^3\end{matrix}\right.$

Von zwei anderen Ptomaïnen, dem Cadaverin und Putrescin, hat Brieger bereits die Constitution ermittelt. Weitere Forschungen stehen noch aus. Das Cadaverin besitzt die empirische Formel $C^5H^{14}N^2$ und ist identisch mit dem kürzlich von Ladenburg dargestellten Pentamethylendiamin

$$NH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - NH^2.$$

Das Putrescin kann nach den exacten Versuchen nur aufgefasst werden als ein dimethylirtes Aethylendiamin

$$\begin{matrix}CH^2 - NH - CH^3\\ \dot{C}H^2 - NH - CH^3\end{matrix}$$

oder als Methyl-Aethyl-Methylendiamin

$$CH^2 \begin{cases} N \begin{matrix} / H \\ - C^2H^5 \end{matrix} \\ N \begin{matrix} - CH^3 \\ \backslash H \end{matrix} \end{cases}$$

Welche der beiden Formeln wirklich dem Putrescin zukommt, wird die synthetische Darstellung dieser Substanz und der Vergleich lehren. Von den übrigen Ptomaïnen ist bislang die Constitution noch nicht erforscht worden.

Bezüglich der Genesis der Ptomaïne möge noch erwähnt werden, dass die überaus wichtige Angabe von Gram, nach welcher die muscarinähnliche Wirkung äussernden Ptomaïne, wie das Neurin, nicht als Producte der Thätigkeit von Fäulnissbacterien aufzufassen seien, weil das Neurin aus dem Cholin, dem in dem Pflanzenreiche und Thierreiche so weit verbreiteten Körper, schon beim Eindampfen seiner Salzlösungen entstände, durch Brieger, welcher Cholin durch chemische Agentien nicht im Neurin übersehen konnte, widerlegt worden ist.

Ziehen wir nun aus den Untersuchungen über die Producte der Fäulniss, welche das Vorkommen von alkaloïdähnlichen chemischen Substanzen in menschlichen Leichentheilen, verdorbenen Nahrungsmitteln etc. in exacter Weise dargethan haben, die Consequenzen für die gerichtliche Chemie!

In zweifacher Hinsicht haben die Ptomaïne für die forensische Chemie Bedeutung. Einmal können diese (z. B. in verdorbenen Nahrungsmitteln) eine Vergiftung hervorrufen und dann auch Gegenstand der Ausmittelung werden. Zweitens können Ptomaïne mit Pflanzenalkaloïden verwechselt werden.

Die in der gerichtlichen Chemie zur Isolirung von Alkaloïden gebräuchlichen Methoden von Stas-Otto und Dragendorff beruhen bekanntlich darauf, dass Alkaloïde saure Salze bilden, welche von Wasser und Weingeist gelöst werden, dass die neutralen und sauren Salze der Alkaloïde in Aether, Benzin etc. unlöslich sind, mithin nicht in diese Lösungsmittel übergehen, wenn man neutrale oder saure Alkaloïdsalzlösungen mit denselben schüttelt, dass aber, wenn man die Lösung mit Natronlauge alkalisch macht, um die Alkaloïde in Freiheit zu setzen, diese beim Schütteln mit Aether oder Ben-

zin, Chloroform, Amylalkohol von diesen Lösungsmitteln aufgenommen werden.

Während zur Isolirung bei dem Stas-Otto'schen Verfahren namentlich Aether und Amylalkohol dienen, benutzt Dragendorff Benzin und Chloroform. Die aus den zu untersuchenden Organen in geeigneter Weise erhaltenen und gereinigten sauren Auszüge werden ev. nach der Alkalisirung mit den erwähnten Lösungsmitteln ausgeschüttelt, welche beim Verdunsten die Alkaloïde hinterlassen. Man prüft die festen oder flüssigen Rückstände zunächst mit den allgemeinen Alkaloïdreagentien und, falls durch diese die muthmaassliche Anwesenheit eines Alkaloïdes erwiesen, durch specielle chemische und physiologische Reactionen auf ihre Identität mit bekannten Pflanzenalkaloïden.

Nach diesen Verfahren ist es unmöglich, vorhandene Ptomaïne im Zustande völliger Reinheit, wie solches zur Identificirung erforderlich ist, zu isoliren, da die reinen Basen in den gebräuchlichen Extractionsmitteln unlöslich sind. In den seltensten Fällen dürfte aber auch nach dem Verfahren von Brieger die Isolirung einer zur sichern Erkennung hinreichenden Menge eines Ptomaïns möglich sein, da Brieger stets nur aus enormen Mengen Materials (z. B. dem gesammten Inhalte von 2—4 Leichen, 15 Lebern etc.) greifbare Mengen der Ptomaïne erhalten konnte, während bei einer gerichtlichen Untersuchung immer nur eine relativ geringe Menge Material zur Verfügung steht.

Zur Abscheidung der Pflanzenalkaloïde sind die genannten Verfahren von Stas-Otto und Dragendorff in ihrer jetzigen Form aber auch nicht brauchbar, denn vorliegende Erfahrungen zwingen uns, die alte Praxis aufzugeben, ungereinigte Extracte oder Krystallsyrupe auf Grund von Reactionen recognosciren zu wollen, sondern chemisch reine Individuen zu isoliren und auf ihre charakteristischen Merkmale zu prüfen. Besonders das Stas-Otto'sche Verfahren hat bei der Behandlung von Leichentheilen häufig zur Isolirung von Stoffen geführt, welche im Allgemeinen den Charakter der Alkaloïde zeigen, sich aber mit einem bestimmten Alkaloïde nicht bestimmt identificiren lassen. Die ersten diesbezüglichen Angaben reichen bis in das Jahr 1865 zurück. Wahrscheinlich ist aber schon früher die Aufnahme alkaloïdähnlicher Substanzen in die Extractionsflüssigkeiten beobachtet; denn wer sich mit gerichtlich-chemischen Untersuchungen beschäftigt, wird wissen, dass man keine in Fäulniss begriffene

Leiche untersuchen kann, ohne auf Ptomaine, d. h. auf die als solche vor Brieger's Untersuchungen bezeichneten Körper zu stossen. In keinem Falle werden chemisch reine Fäulnissstoffe zu isoliren sein, da, wie Brieger uns gelehrt hat, diese nicht in die von jenem Verfahren benutzten Lösungsmittel eingehen; deshalb haben wir es auch in allen den Fällen, in welchen über das Auffinden von Ptomaïnen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen berichtet wird, nur mit unreinen Fäulnissbasen, häufig gewiss aber gar nicht mit solchen, sondern mit anderen Zersetzungsproducten der Eiweissstoffe zu thun, welche dann irrthümlich als Ptomaïne beschrieben worden sind.

Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit dadurch, dass den Ptomaïnen — den wahren Fäulnissbasen — die sogenannten Farbenreactionen, welche wir zur Erkennung der Pflanzenalkaloïde benutzen, völlig abgehen, mithin auch nicht die beschriebenen Farbenreactionen, welche zur Verwechselung mit Pflanzenbasen Veranlassung gegeben haben, hervorgerufen haben können, dagegen die als Zersetzungsproducte der Eiweissstoffe aus faulender Materie durch die gebräuchlichen Extractionsmittel ausziehbaren Stoffe ganz anderen chemischen Charakters wohl zu Farbenreactionen Veranlassung geben können. Es gehen nämlich Jndol, Phenol, sowie namentlich Peptone, ferner stets Kali- und Ammonsalze, auch Gallensäuren in die gebräuchlichen Extractionsmittel bei dem jetzt üblichen Verfahren ein und können nun theils als solche, theils in Folge stattfindender Wechselwirkungen die chemischen und physiologischen Reactionen des Verdunstungsrückstands der Extractionsflüssigkeiten sehr modificiren. Das in zersetzten thierischen Organen nie fehlende Glycerin erleichtert wesentlich den Uebergang der erwähnten Substanzen in die Lösungsmittel. Endlich ist die Anwendung von Chloroform noch deshalb bedenklich, weil durch dasselbe in Verbindung mit thierischen Extracten leicht neue giftige Körper (Carbylamine) entstehen können, wie ich schon bei Besprechung der Arbeiten von Guareschi und Mosso, Gautier und Étard erwähnt habe.

Abgesehen endlich von den durch unreine Ptomaïne oder die in Lösung gegangenen Peptone und Kunstproducte möglichen Verwechselungen mit Pflanzenalkaloïden, wirkt die einfache Anwesenheit dieser Substanzen störend auf den Nachweis vorhandener Pflanzenalkaloïde. Ganz kürzlich beendete Versuche von K. Tamba haben gezeigt, dass solche unreinen Ptomaïne einige

charakteristische Reactionen an Pflanzenalkaloïden zu verdecken im Stande sind.

Aus allen diesen Gründen glaube ich die Frage, ob die gegenwärtig üblichen Verfahren zur Isolirung der Alkaloïde zu sicherm Nachweis derselben hinreichen, verneinen zu sollen, denn wir laufen bei Befolgung derselben Gefahr:

1) Ptomaïne oder andere Zersetzungsproducte der Eiweissstoffe mit Pflanzenalkaloïden zu verwechseln.
2) Der Möglichkeit des Nachweises einiger Pflanzenalkaloïde uns zu begeben.
3) Kunstproducte zu bilden, welche ebenfalls zur Verwechselung mit Pflanzenalkaloïden oder zur Verdeckung charakteristischer Reactionen von solchen führen können.

In welcher Weise können wir nun erfolgreich die Methoden von Dragendorff und Stas-Otto, welche zu einer Zeit ausgearbeitet wurden, als man von den heute von mir geschilderten Verhältnissen noch keine Ahnung hatte, verbessern?

Tamba und Hilger fanden ganz kürzlich, dass sich aus schwach angesäuerten Massen, besonders mit Gyps hergestellten Verdampfungsrückständen Ptomaïne durch siedenden Aether fast vollständig entfernen lassen, dass ätherische Lösungen von Ptomaïnen, welche kleine Mengen von Alkaloïden enthalten, beim Vermischen mit einer ätherischen Lösung von Oxalsäure nach längerem Stehen Ausscheidungen von Alkaloïdoxalat geben, während die Ptomaïne in Lösung bleiben. Auch fanden sie es in vielen Fällen empfehlenswerth, die noch erhaltenen sauren Auszüge vor weiterer Untersuchung mit Magnesiumoxyd der Destillation zu unterwerfen. Ich bin nicht im Stande, diese Angaben auf Grund eigner Versuche zu bestätigen oder zu widerlegen, dazu bedarf es ausgedehnter Versuchsreihen, und nicht von einer, sondern von mehreren Seiten.

Meiner Ansicht nach wird es sich empfehlen, aus den mit schwach angesäuertem Alkohol erhaltenen Auszügen der zur Untersuchung vorliegenden Leichentheile, Organe etc. die Alkaloïde und auch etwa vorhandene Ptomaïne in Form von Doppelverbindungen niederzuschlagen, diese zunächst in geeigneter Weise von den mitniedergeschlagenen Peptonen und Albuminaten zu befreien, sodann zu zerlegen und aus den reinen Lösungen der Alkaloïde und Ptomaïne die erstern durch die gebräuchlichen Extractionsmittel zu isoliren. Um in dieser Beziehung bestimmte Vorschläge zu machen,

bedarf es aber auch ausgedehnter Versuche, über welche ich zur Zeit noch nicht verfüge, weshalb ich auf Mittheilung meiner diesbezüglichen Arbeiten an dieser Stelle verzichten muss.

Ich werde meine heutige Aufgabe als erfüllt betrachten, wenn es mir gelungen sein sollte, Ihnen in kurzen Umrissen ein Bild von dem heutigen Standpunkte der Ptomaïnforschung zu geben und zugleich die Ueberzeugung zu befestigen von der Nothwendigkeit, die Methoden zur Ausmittelung der Alkaloïde bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen umzugestalten! Mögen recht viele von uns sich derartigen Forschungen widmen, um einem Zweige derjenigen Wissenschaft, welche die Justizpflege nicht zu entbehren vermag, die durchaus erforderliche Sicherheit bei Befolgung ihrer Methoden zu geben!

Spiritus aetheris nitrosi und Gewinnung von Oxalsäure aus dem Destillationsrückstande.

Von H. Frickhinger, Apotheker in Nördlingen.

Die Vorschrift, welche Pharmakop. Germanica (sowohl die zweite als die erste Auflage) zu diesem seit Raymund Lull und Basilius Valentinus bekannten Präparate giebt, verlangt, dass 4 Theile Weingeist von 0,832 und ein Theil Salpetersäure von 1,185 der Destillation unterworfen werden.

Seit der Entdeckung des Aldehyds durch Doebereiner und der Klarlegung des Processes der Bildung desselben durch Liebig ist es eine bekannte Thatsache, dass bei der Destillation des Gemisches von Salpetersäure und Weingeist Hand in Hand mit der Bildung von Salpetrigsäure-Aethylester (Aethylnitrit) die Bildung von Aethylaldehyd geht, ja eigentlich diese jener vorangeht. Der Aldehyd ist neben geringen Mengen von Essigsäure- und Ameisensäure-Aethylester ein geduldeter Gemengtheil im Spiritus aetheris nitrosi.

Kopp und Liebig haben einen aldehydfreien Spiritus aetheris nitrosi darzustellen gelehrt, ersterer, indem er dem zu destillirenden Gemische von Salpetersäure und Weingeist Kupferspähne zusetzt ($^1/_6$ von der Menge der Säure), welche die Salpetersäure zu salpetriger Säure reduciren, letzterer, indem er die durch die Behandlung von Stärkemehl mit Salpetersäure erzielte salpetrige Säure in verdünn-

ten Weingeist einleitet. Officinellen Eingang haben diese aldehydfreien Präparate nicht gefunden.

Ich habe stets erfahren, dass, wenn man in die Vorschrift der Pharmakopöe statt Alkohols von 0,832 (90 % Tr.) einen solchen von 0,812 (96 % Tr.) einsetzt, man nahezu alles überdestilliren kann und weniger mit freier Säure im Destillat zu kämpfen hat. Dabei genügt die Salpetersäure nicht, um noch zum Theil frei übrig zu bleiben, im Gegentheil sie reicht nicht hin, um alle beim Processe der Reduction entstandenen Producte vollständig zu oxydiren.

Die Darstellung geschieht am besten im Sandbade aus der Retorte unter Anwendung einer mittelst umgeschlagener Blase aufs Vollkommenste angefügten tubulirten Vorlage. Aus dem Tubulus der Vorlage führt eine zweimal rechtwinkelig gebogene und fast bis auf den Boden der Vorlage reichende Glasröhre mit dem zweiten Schenkel in ein engmündiges Aufnahmegefäss, welches jeden Augenblick die Abnahme des Productes gestattet, also eine fraktionirte Destillation ohne jede Störung zulässt. Die Glasröhre wirkt zugleich als Sicherheitsröhre, so dass bei einiger Aufmerksamkeit jede Gefahr ausgeschlossen ist. Vorlage und Aufnahmegefäss werden durch kaltes Wasser oder Schnee gut gekühlt. Will man das Product zur Prüfung abnehmen, so unterlässt man so lange die Abkühlung der Vorlage, bis der Druck im Apparate das in der Vorlage gesammelte Destillat in das Aufnahmegefäss hinübergetrieben hat. Auf diese Weise beobachtet man, dass die anfänglichen Producte arm sind an Aethylnitrit, aber reicher daran werden, je höher der Siedepunkt des Gemisches in der Retorte steigt.

Gerade das Umgekehrte hat statt bei der Rectification des Destillats, welche getrost aus der echt zinnernen Blase des Dampfapparats geschehen kann. Unerlässlich ist hierbei aber die vollständigste Abkühlung namentlich im Anfang mittelst Schnees und Eises. Die Zinnröhre des Kühlfasses muss mit einer stumpfwinkelig gebogenen Glasröhre, welche auf den Boden der engmündigen, in Schnee oder gestossenem Eis stehenden Aufnahmeflasche reicht, durchaus luftdicht verbunden sein. Diese Rectification nimmt nicht den zehnten Theil der Zeit in Anspruch, welche die erste Destillation erfordert hatte. Sie geht so rasch vor sich, dass man namentlich zu Anfang die Arbeit nicht aus dem Auge lassen darf.

Ich komme auf die erste Destillation aus dem Sandbade zurück. Wenn man einen Weingeist von 96 Proc. Tr. anwendet und bis

auf einen sehr geringen Rückstand abdestillirt, so beobachtet man an den fraktionirten Portionen Folgendes: das erste $^1/_{10}$ riecht schwach nach Aethylnitrit, lässt blaues Lackmuspapier ungeändert und zeigt ein spec. Gewicht von 0,825. Dieses spec. Gewicht hält unverändert an bei den alsdann folgenden $^4/_{10}$, welche bereits stark nach salpetrigsaurem Aether riechen und noch vollständig neutral sind. Dann folgt $^1/_{10}$ abermals von 0,825, welches das blaue Lackmuspapier äusserst schwach röthet und reichlich Aethylnitrit enthält. Hierauf folgen $^2/_{10}$, welche Lackmus entschieden röthen, zuerst noch 0,825 zeigen, aber allmählich auf 0,860 ansteigen. Der Geruch dieser $^2/_{10}$ ist ebenso intensiv, wie jener des vorangegangenen $^1/_{10}$. Hierauf folgt $^1/_{10}$ von 0,865 spec. Gewicht, stark sauer und kräftig nach Aethylnitrit riechend. Das letzte $^1/_{10}$ liess sich nicht mehr aus der Vorlage weiter treiben, zeigte ein spec. Gewicht von 0,975, reagirte stark sauer; der Gehalt von Aethylnitrit war sehr zurückgetreten.

Die erste Destillation im Sandbade pflege ich so weit zu treiben, dass in der Retorte nur etwa 2 Proc. des ganzen Einsatzes zurückbleiben.

Dieser Rückstand ist weingelb, stark sauer und hat ein spec. Gewicht von 1,10. Er enthält keine Salpetersäure mehr, dagegen eine grosse Menge Oxalsäure, soz war, dass es sich lohnt, ihn mit Aetzammoniak zu übersättigen und oxalsaures Ammoniak daraus darzustellen.

Wird dieser Rückstand in Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht, wozu gewöhnliches Scheidewasser dienen kann, gegossen, so erfolgt eine heftige Einwirkung und Erhitzung unter stürmischer Entwickelung von Untersalpetersäure. Man muss diese Einwirkung in einem geräumigen Glasgefässe und entweder im Freien oder im gut ziehenden geschlossenen Raume vornehmen. Nach Beendigung der stürmischen Reaction erscheint die Salpetersäure grasgrün gefärbt, und nach mehrwöchentlicher Beiseitestellung gewahrt man auf dem Boden der Flasche ansehnliche, farblose klinorhombische Tafeln von Oxalsäure, welche durch Abwaschen und Umkrystallisiren rein dargestellt werden kann.

Das von den Oxalsäuretafeln abgegossene Scheidewasser wird bei anhaltendem Erwärmen wieder farblos.

Das rectificirte Präparat reagirt vollständig neutral. Es beginnt mit 0,835 überzugehen, setzt über 0,840 und 0,845 nach 0,850 fort, wobei es verharrt, und die Rectifikation dann plötzlich aufhört.

Die Kalkulation der Darstellung beweist, dass man diese Arbeit im pharmaceutischen Laboratorium bei einigermaassen bedeutendem Verbrauche mit Nutzen vornimmt.

Entbitterung der Lupinen nach den Methoden von Dr. Kellner in Tokio (Japan) und Dr. F. Bente-Ebstorf.

Von Dr. G. Baumert in Halle a. Saale.

In meiner Mittheilung [1]: Ueber den Bitterstoff, das Icterogen und Lupinotoxin der Lupinen hatte ich das Entbitterungsverfahren des Herrn Dr. Kellner in die Gruppe derjenigen Methoden gestellt, welche „eine Zerstörung der Alkaloïde durch hohe Temperatur bezwecken“ und zwar in diesem Falle „durch Dämpfen mit Wasser unter Druck“. Daran knüpfte ich die Bemerkung: „Nach meinen Erfahrungen ist es nicht möglich, die Alkaloïde auf solche Weise zu beseitigen; in nach Kellner's Verfahren entbitterten Lupinen fand ich die Alkaloïde qualitativ und quantitativ unverändert wieder.“

Diese Angaben berichtigt [2] nun Herr Dr. Kellner dahin, dass es sich bei seinem Verfahren um Auslaugung der Alkaloïde und des Icterogens mit kalten Wasser handelt, zu welchem Zweck die Lupinenkörner vorher 24 Stunden eingequellt, dann 1 Stunde (ohne Druck) gedämpft oder einfach gekocht werden. Das punktum saliens ist: Tödtung der aufgequollenen Körner.

Ich bedauere aufrichtig, durch die weiter unten angedeuteten Umstände veranlasst worden zu sein, das Entbitterungs-Verfahren des Herrn Dr. Kellner unzutreffend klassificirt und beurtheilt zu haben. Hätte sich Herr Dr. Kellner auf die Richtigstellung meines Irrthums in Bezug auf seine Entbitterungsmethode beschränkt, so würde ich diese Angelegenheit, ohne noch ein Wort hinzuzufügen, als erledigt ansehen können. Die Ausführungen des Hrn. Dr. Kellner sind jedoch (ich gebe gern zu: völlig unabsichtlich) geeignet, die Art und Weise meines Arbeitens in ein eigenthümliches Licht zu setzen. Der Leser der in Rede stehenden „Berichtigung“ des Herrn Dr. Kellner kann kaum etwas anderes glauben, als dass ich

---

1) Dieses Archiv 1886, Heft 2.
2) Ebenda Heft 20, p. 900.



selbst das qu. Entbitterungs-Verfahren ausgeführt, vielleicht geprüft hätte, um mich gutachtlich zu äussern, ohne mich indessen darüber genügend zu unterrichten; in Folge dessen wäre ich dann zu einem falschen Resultate gelangt: natürlich, „da ich ja sein (des Herrn Dr. Kellner) Verfahren gar nicht angewandt und gekannt habe".

Wäre dem so, dann hätte ich mich eines unverzeihlichen Leichtsinnes schuldig gemacht. Die Sache liegt jedoch etwas anders.

Ich habe selbst niemals Lupinen entbittert und mithin weder die Methode des Herrn Dr. Kellner, noch irgend eine andere aus Erfahrung kennen gelernt; abgesehen von einigen kleinen Versuchen, bei denen ich etwas wesentlich anderes beabsichtigte, als Entbitterung der Körner. Wenn ich oben von „meinen Erfahrungen" sprach, so sind nur solche gemeint, welche ich an entbitterten Lupinen machte, die mir zeitweilig zur Prüfung vorgelegt worden sind. So verhält es sich auch mit den „nach Kellner's Verfahren entbitterten Lupinen, in denen ich die Alkaloïde qualitativ und quantitativ unverändert wiederfand." Dieselben gingen mir, als ich vor längerer Zeit mit dem Studium der Alkaloïde von Lup. luteus beschäftigt war, aus dem landwirthschaftlichen Institute hierselbst zu mit dem Ersuchen, festzustellen, ob resp. in wie weit dieselben entbittert seien? Dass dieses Product gar nicht entbittert war, ist nicht meine Schuld, sondern wahrscheinlich auf einen Fehler zurückzuführen, welchen die mit der Entbitterung beauftragten Arbeiter — es wurde mit einem Henze'schen Dämpfer gearbeitet — begangen hatten. Möglich auch, dass ich in Folge einer Verwechselung Lupinen erhielt, bei welchen nicht Entbitterung, sondern Zerstörung des Lupinosegiftes (Icterogen, Lupinotoxin) beabsichtigt war. Als ich nun später gelegentlich meiner Mittheilung: „Ueber den Bitterstoff, das Icterogen und Lupinotoxin der Lupinen" die hauptsächlichsten Entbitterungsmethoden gemäss der ihnen zu Grunde liegenden Principien klassificirte, bezeichnete ich irrthümlicher Weise das Kellner'sche Verfahren als ein auf Zerstörung der Alkaloïde durch hohe Temperatur und Druck beruhendes, zumal ich in der mir zunächst zugänglichen chemischen, pharmaceutischen und technischen Litteratur des chemischen Instituts über das qu. Verfahren nichts fand, als die kurze Notiz Königs[1]: „Einquellen mit Wasser, einstündiges Dämpfen im Wasserbade und Auswaschen etc."

1) Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. Bd. II, p. 375.

Wo Herrn Dr. Kellner's Originalarbeiten stehen, habe ich erst aus seiner „Berichtigung" erfahren; Referate scheinen aus den „Landwirthschaftlichen Jahrbüchern" nur in landwirthschaftliche resp. agriculturchemische Zeitschriften etc. übergegangen zu sein. —

Dies genüge an dieser Stelle zu meiner Rechtfertigung den Ausführungen des Herrn Dr. Kellner gegenüber.

An anderer Stelle[1] beklagt sich auch Herr Dr. F. Bente über die meinerseits in diesem Archiv[2] geübte „Kritik" seines Lupinenentbitterungs-Verfahrens, in Sonderheit darüber, dass ich der von ihm empfohlenen und bewährt gefundenen Anwendung von sauren schwefligsaurem Calcium für die Entbitterung selbst keine Bedeutung beimesse, sondern die Beseitigung der Alkaloïde allein auf das Auslaugen mit verdünnter Salzsäure und das darauf folgende zweitägige Auswaschen mit Wasser zurückführe. Herr Dr. Bente ersucht mich dann „genau nach seinem Verfahren und daneben mit Salzsäure allein" Versuche anzustellen.

Zu Gunsten seiner Entbitterungsmethode, deren sich „sehr viele Landwirthe mit sehr gutem Erfolge" bedienen, führt Herr Dr. Bente noch an, dass ihre Ausführung einfach und billig ist, dass der Uebelstand des schwierigen Auswaschens der Salzsäure leicht vermieden wird, „wenn man die beiden Chemikalien (nämlich das saure schwefligsaure Calcium und die Salzsäure) in dem richtigen Verhältnisse der Mischungsgewichte" anwendet, in welchem „Falle man es nicht mehr mit Chlorwasserstoffsäure, sondern mit Chlorcalcium zu thun hat, welches leicht zu entfernen sein, jedenfalls aber wenig schaden wird." Dem Chlorcalcium wird dann weiter eine günstige Wirkung bei der Entbitterung insofern zugeschrieben, als es Verlust an Proteïnsubstanzen verhindert.

Da ich der Praxis durchaus fern stehe, so bin ich zu meinem Bedauern nicht in der Lage, die mir von Herrn Dr. Bente anempfohlenen Entbitterungsversuche auszuführen, sondern muss mich, um der Methode des Herrn Dr. Bente den Lesern meiner „Kritik" gegenüber zu ihrem Rechte zu verhelfen, im wesentlichen darauf beschränken, den Inhalt der Entgegnung des Herrn Dr. Bente, wie oben geschehen, kurz zu referiren. Ich mache jedoch genanntem Herrn gern die freilich unbewiesene, aber sonst nahe liegende

1) Pharmaceutische Zeitung No. 75, v. 22. September 1886.

2) Heft 2, 1886: Ueber den Bitterstoff, das Icterogen und Lupinotoxin.

Concession, dass das bei seiner Entbitterungsmethode sich entwickelnde Schwefeldioxyd eine ähnliche Wirkung ausübt, wie das Dämpfen bei der Kellner'schen Methode, nämlich: Tödtung der Körner (s. oben), wodurch das Auslaugen wesentlich erleichtert wird. Welche Rolle auch immer die Salzsäure, das saure schwefligsaure Calcium und das Chlorcalcium bei der Entbitterung der Lupinenkörner spielen mögen: ich halte ein Entbitterungsverfahren, welches ohne derartige Reactionen zum Ziele führt, für unstreitig vollkommener und besser, namentlich wenn es sich darum handelt, — was von Herrn Dr. Bente zunächst allerdings nicht beabsichtigt wurde — die Lupine in den Kreis der menschlichen Nahrungsmittel hineinzuziehen. Zur Zeit dürfte sich hierzu das Soltsien'sche Ammoniak-Verfahren am besten eignen, welches ich übrigens auch für rein landwirthschaftliche Zwecke für recht wohl brauchbar halte. Die bezügliche Prüfung dieses Verfahrens von competenter Seite steht meines Wissens nahe bevor, und darf man dem Resultate mit Interesse entgegen sehen.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Ueber Strontiandihydrat. — C. Heyer wendet sich gegen eine Mittheilung von Prof. Scheibler: „Ueber das Verhalten der alkalischen Erden und deren Hydrate gegen trockene Kohlensäure" (vergl. Archiv 24, 808), worin letzterer die Behauptung aufstellt, ein bestimmt charakterisirtes Strontiumdihydrat $SrO, 2H^2O$ existire als solches nicht, ferner sei die Benutzung eines trocknen Kohlensäurestromes, um mit demselben das von den alkalischen Erden gebundene Wasser in der Wärme auszutreiben und die Erden selbst vollkommen in Carbonate umzuwandeln, als analytische Methode nicht zulässig. Es handelte sich hierbei nämlich um eine vor dem kaiserlichen Patentamte sich abspielende Streitsache, wo es hauptsächlich ankam auf die Beantwortung folgender Fragen:

a) Entsteht Strontiandihydrat oder Strontianmonohydrat, wenn Strontiumoxyd mit fein vertheiltem Wasser oder Wasserdampf behandelt wird?

b) Ist die bei den für Dihydratbildung beigebrachten Analysen angewandte Methode der Wasserbestimmung unzulässig und damit die Beweiskraft der Analysen nichtig?

Zur Beantwortung der ersten Frage wurde von Heyer reines Strontiumoxyd in einer Röhre durch Ueberleiten von mit Wasserdämpfen erfüllter Luft gelöscht und dann trockene Luft von gewöhnlicher Temperatur durch die Röhre geleitet. In dem auf diese Weise erhaltenen völlig weisen, krystallinischen Pulver wurde der Gehalt an SrO bestimmt:

a) 1,380 g Substanz ergaben 2,088 g $Sr(NO^3)^2$ = 73,99 Proc. SrO,
b) 1,256 g - - 1,650 g $SrSO^4$ = 74,05 Proc. SrO.

Die Formel $SrO, 2H^2O$ verlangt 74,17 Proc. SrO.

Beim Löschen des Oxydes in der beschriebenen Weise war demnach thatsächlich Strontiandihydrat entstanden.

Nachdem nun weitere Versuche unzweifelhaft erwiesen hatten, dass man Strontiandihydrat mittelst trockener Kohlensäure vollkommen in Strontiumcarbonat überführen kann, war hierdurch auch gewissermaassen die zweite Frage bereits beantwortet, da es ja zweifellos erscheinen musste, dass beim Erhitzen des $SrCO^3$ die anhängende Feuchtigkeit ausgetrieben und dann entsprechend aufgefangen werden konnte. Die Wasserbestimmung wurde in der Weise bewirkt, dass durch die das Dihydratpulver enthaltene Kugelröhre 5 Stunden lang in sehr langsamen Strome durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetes Kohlensäuregas bei 26° (bei gewöhnlicher Temperatur) geleitet wurde. Dann wurde rasch auf 120° erhitzt und hierauf 40 Minuten lang erhalten. Sowohl die Bestimmung des Wassers als auch die des in der Kugelröhre zurückbleibenden Strontiumcarbonats ergaben, dass man durch Ueberleiten von trockener Kohlensäure über Strontiandihydrat und Erhitzen des hierdurch gebildeten Strontiumcarbonats auf 120° den Wassergehalt des Strontiandihydrates zuverlässig bestimmen kann. (*Sonderabdruck a. Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2684.*)

Im Anschlusse an vorstehendes Referat sei sofort der Entgegnung C. Scheibler's gedacht, welche unter dem Titel: **„Ueber die Wasserbestimmung in den Strontianhydraten“** in der folgenden Nummer desselben Journals erschienen ist. Scheibler bemerkt, sein Artikel habe sich wesentlich gegen die Methode gerichtet, nach welcher Dr. Degener in seinem Gutachten zu oben erwähnter Streitsache die Wassermenge in den Hydraten bestimmt haben wollte, nämlich indem er über auf 110—120° erhitztes Hydrat Kohlensäure leitete und das ausgetriebene Wasser in Schwefelsäure auffing, wobei also bei 110—120° die Bildung der Carbonate und das Freiwerden des Hydratwassers vor sich gehen musste, während obige Methode Heyer's durchaus verändert bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser freimache und später durch Erhitzen austriebe. Die Degener'sche Methode sei wissenschaftlich unbrauchbar, die Methode Heyer's habe nur einen beschränkten Werth, da sie zur Abscheidung des Wassers aus den Monohydraten unbrauchbar sei und man bei analytischen Arbeiten gewöhnlich im Voraus nicht wisse, ob man es mit Monohydraten oder stärker gewässerten Producten zu thun habe.

Den Beweis für die Existenz des Strontiandihydrates sieht Sch. durch die Heyer'schen Versuche noch nicht für erbracht an. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2865.*)

Reagens auf die Hydroxylgruppe. — Eisenchlorid ist bekanntlich ein empfindliches Reagens auf ein- und mehrwerthige Phenole, ferner auf aromatische Oxysäuren, deren Hydroxyl zum Carboxyl in der Orthostellung steht. Für diese Reaction ist das intacte Hydroxyl Voraussetzung. Ist der Wasserstoff desselben durch Säure- oder Alkoholradikale vertreten, so tritt keine Färbung ein.

Wie H. Ad. Landwehr fand, giebt Eisenchlorid auch mit den Körpern der Fettreihe, die ein Hydroxyl besitzen, eine Farbenreaction. Die Lösung muss eine sehr verdünnte sein, etwa 2 Tropfen 10proc. Eisenchloridlösung auf 60 ccm Wasser. Von dieser Lösung giebt man 10—20 ccm in eine kleine Porzellanschale und setzt dann die zu prüfende Substanz im Ueberschuss hinzu; es tritt eine schwefelgelbe Färbung ein. Diese Reaction geben alle Oxysäuren und alle in Wasser löslichen Alkohole und Kohlenhydrate.

Diese theoretisch sehr interessante Reaction kann zur Orientirung darüber dienen, ob eine Oxysäure vorliegt oder nicht. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2726.*)

Ueber die Entstehung und Zusammensetzung der Huminsubstanzen. Die durch Fäulniss und Verwesung von Pflanzen und Pflanzentheilen entstehenden, in Wasser schwer löslichen, braun oder schwarz gefärbten Producte fasste man ursprünglich mit dem Namen Huminsubstanzen

zusammen. Später wurde hiermit ein Körper identificirt, der von Vauquelin und Klaproth in einer braunen Ausschwitzung aus dem Stamme einer Ulme gefunden und als Ulmin bezeichnet worden war. Schliesslich wurde jede braunschwarze amorphe Masse, die chemisch nicht genauer definirbar war, ohne Rücksicht auf ihre Entstehungsweise und Zusammensetzung als Huminsubstanz angesprochen. Von diesen Stoffen stehen aber offenbar nur diejenigen zu einander in näherer Beziehung, welche aus Kohlehydraten durch ein und dieselbe Reaction hervorgegangen sind.

Da bei den Fäulniss- und Verwesungserscheinungen die Abspaltung von Wasser aus den Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen eine ebenso grosse Rolle spielt, wie der Oxydations- und Reductionsprocess, so ziehen M. Conrad und M. Guthzeit hieraus den Schluss, dass die durch Vermoderung von Holz und Blättern entstehenden Huminsubstanzen grösstentheils auf eine Dehydratation und Condensation des Cellulosemolekuls zurückgeführt werden müssen. Durch das Studium der aus Kohlehydraten leicht darstellbaren Huminsubstanzen gelangten die Verf. zu folgenden hauptsächlichsten Resultaten:

1. Die bei der Zersetzung verschiedener Zuckerarten durch verdünnte Säuren erhaltene Quantität von Huminsubstanzen steht in keinem direkten Zusammenhange mit der Ausbeute an Lävulinsäure und Ameisensäure.

2. Je concentrirtere Säuren zur Zersetzung der Zuckerarten verwandt werden, um so grösser ist die Ausbeute an Huminsubstanzen.

3. Die Lävulose giebt beim Kochen mit verdünnten Säuren mehr Huminsubstanzen als die Dextrose.

4. Die procentische Zusammensetzung der verschiedenen Huminsubstanzen schwankt zwischen 62,3—66,5 procent. Kohlenstoff und 3,7—4,6 procent. Wasserstoff. Concentrirtere Säuren erzeugen Huminsubstanzen mit dem höchsten Kohlenstoffgehalte. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2844.*

Ueber die Sauerstoffsäuren des Jodes. — C. W. Blomstrand begründet eingehend, dass in der Ueberjodsäure das Jod siebenwerthig auftritt. Sie hat die Formel H^5JO^6, ist fünfbasisch und enthält das Radical JO, lässt sich demnach schreiben $JO(OH)^5$. (*Journ. f. prakt. Chem. 34, 433.*)

Chinologische Studien. — Aus Veranlassung der Mittheilung von F. Ditzler (dies Archiv 24, 701) über das Verhalten des Morphins gegen Kaliumchromate beschäftigte sich J. E. de Vrij mit der Darstellung der Chinin-Chromate, sowie mit Verwerthung der Chromatbildung zur Untersuchung des Chinins auf Cinchonidin. Löst man 4 g Chininsulfat in der Siedehitze in 400 g Wasser, fügt 1 g in wenig Wasser aufgelöstes gelbes Kaliumchromat hinzu und setzt einige Stunden bei Seite, so scheidet sich das Chininchromat krystallinisch aus. Dasselbe ist wasserfrei, hat die Zusammensetzung $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2CrO^4$ und ist bei 14° in 2733 Theilen Wasser löslich, bei 16° in 2000 Theilen. Zur Prüfung auf Cinchonidin löst man 5 g Chininsulfat bei Siedehitze in 500 g Wasser, fügt 1,2 g in wenig Wasser gelöstes K^2CrO^4 hinzu und setzt bis zum folgenden Tage hin, dann sammelt man das Chininchromat auf einem Filter und wäscht nach. Die mit dem Abwaschwasser vereinigte Mutterlauge wird mit Natronlauge versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Cinchonidin krystallinisch ausgeschieden, dann gesammelt, getrocknet und gewogen wird. Verf. fand in je 5 g dreier Handelssorten Chinin 0,197, 0,205 und 0,244 g Cinchonidin.

Zur quantitativen Bestimmung des im Chininsulfat vorhandenen reinen Chinins werden 2 g Chininsulfat wie oben in 200 g Wasser gelöst und mit 0,5 g K^2CrO^4 versetzt. Das abfiltrirte Chininchromat wird getrocknet und gewogen und in Anbetracht der Löslichkeit des Chininchromats werden zur gefundenen Menge für je 100 ccm Mutterlauge plus Abwaschwasser 0,05 g Chininchromat hinzugerechnet. Aus der so erhaltenen Gesammtmenge des Chininchromats lässt sich dann die Chininmenge leicht berechnen. (*Nieuw Tijdschrift voor de Pharm. in Nederland. November 1886.*) *C. J.*

Vom Auslande.

Amerikanische Drogen:

Xanthoxylum fraxineum Willd. — Edward T. Moffit hat in der lufttrockenen, gepulverten Rinde 8 Proc. Feuchtigkeit und 11,08 Proc. Aschenbestandtheile gefunden, welche letzteren zu $^1/_8$ in H^2O, zu $^3/_4$ in HCl löslich waren, während der unlösliche Rest in Kieselerde bestand. Die Extraction mit Benzin ergab 3,2 Proc. eines grünen, fetten Oels, welches mit einem krystallinischen Harz durchsetzt war. Dieses dürfte mit dem von Lloyd (Amer. Journ. Pharm. 1876, pag. 226) und Colton (Ibid. 1880, p. 192) erwähnten identisch sein. Der alsdann mit Aether bewirkte Auszug lieferte 4,34 Proc. grünes Harz von scharfem Geschmack; absoluter Alkohol entzog der so behandelten Rinde noch 2,70 Proc. eines Gemenges von Harz, Zucker, Gerbsäure, Farbstoffe und einem Alkaloïd, welches durch Ausschütteln der mit Ammon versetzten Flüssigkeit vermittelst Chloroform und Verdampfen zur Krystallisation isolirt wurde. Die etwas bitter schmeckenden Krystalle erwiesen sich als löslich in Alkohol und Chloroform, als unlöslich in Aether, Benzin und Benzol und gaben mit HNO^3 eine gelbe, mit H^2SO^4 eine braune, später dunkel roth werdende Lösung. Niederschläge in der Lösung des Alkaloïds bewirkten folgende Reagentien: Jodkaliumquecksilberjodid — weisser, flockiger Niederschlag; Goldchlorid — roth und rothbrauner, Platinchlorid — gelbbrauner, Pikrinsäure — gelber, Gerbsäure — gelbgrauer Niederschlag. Alle Reactionen, mit Ausnahme der Löslichkeit der Krystalle in Chloroform, deuten auf eine Identität des Alkaloïdes mit dem von Colton (Loc. cit. p. 193) in X. carolinianum aufgefundenen hin. Stärke wurde in der Rinde von X. fraxineum nicht nachgewiesen. (*Americ. Journal of Pharm. Sept. 1886.*)

Kalmia angustifolia Linn. — Die lufttrockenen Blätter des in Amerika unter dem Namen Zwerglorbeer oder Lämmertod bekannten Strauches enthalten nach Deibert's Untersuchungen 10 Proc. Feuchtigkeit und $3^1/_2$ Proc. Aschentheile. Ferner mit Benzin extrahirbares Wachs, Harz und fettes Oel, sowie Gerbstoff und Gummisubstanz. Durch Behandeln des vermittelst kochenden Wassers aus den grobgepulverten Blättern gewonnenen Auszuges mit Bleiessig, Sättigen des Filtrates mit H^2S, Abdampfen und Behandeln des dickflüssigen Rückstandes mit Alkohol wurde eine Flüssigkeit erzielt, die beim Eindampfen zur Extractdicke mikroskopische Krystallabscheidungen erkennen liess. Die wässerige Lösung dieser mit Krystallen durchsetzten Extractmasse wurde auf Zusatz von Ammon und Phosphormolybdänsäure schön blau gefärbt, was auf die Gegenwart von Arbutin hindeutet. (*Amer. Journ. of Pharm. Sept. 1886.*)

Plantago major L. — Die Blätter dieser auch bei uns einheimischen Pflanze, welche David Rosenbaum untersucht hat, enthalten in 100 Theilen 4 Gewichtstheile Wachs und Chlorophyll, welche mit Benzin extrahirt wurden, 4,4 Theile ätherlösliches Harz und Chlorophyll und 10 Proc. alkoholisches Extract, welches zu 6 Proc. (hauptsächlich Zucker) in Wasser und zu 4 Proc. in Salmiakgeist löslich war. An Wasser geben die getrockneten und gepulverten Blätter 13 Proc. fester Bestandtheile ab, 10 Proc. an verdünnte Säuren — darunter besonders Kalkoxalat. Das Gewicht der Holzfaser betrug 35,5 Proc., dass der Aschentheile 12,85 Proc., das der Feuchtigkeit 8 Proc. Von der Asche lösten sich 2,85 Proc. in Wasser und 9,50 Proc. in Salzsäure. Tannin, Saponin und Alkaloïde wurden nicht gefunden. (*Amer. Journ. of Pharm. Sept. 1886.*)

Smilax rotundifolia L. — Das getrocknete Rhizom ist nach Arthur H. Cohn's Mittheilungen spröde und hat einen bitterlichen, etwas kratzenden Geschmack. Das lufttrockene Pulver lieferte 2,3 Proc. Aschentheile, bei der Behandlung mit Benzin 0,05 Proc. Wachs, mit Aether 5 Proc. Harz und mit Alkohol 2,8 Proc. glycosidhaltiges Extract. Die Gegenwart eines

Glycosides wurde auch im wässerigen Auszug beobachtet. Ausser genannten Stoffen wurde noch die Gegenwart von Gummi, Zucker, Pectin und Stärke constatirt. Kalkoxalat war dagegen nicht nachzuweisen. (*Amer. Journ. of Pharm. Sept. 1886.*)

Equisetum hyemale L. soll hier und da gegen Wassersucht Anwendung finden. Frank J. Young will wissen, dass dasselbe im Infusum mit Digitalis und Kaliumacetat zusammen verschrieben wird, kommt aber an der Hand seiner Analyse zu dem Schluss, dass die Wirkung der Arznei ohne Equisetum dieselbe sein dürfte. Die lufttrockene Droge ergab 18,2 Proc. Aschentheile, zum grössten Theile aus Kieselsäure bestehend; Benzin nahm 1,4 Proc. eines halbflüssigen, braungrünen, verseifbaren, fetten Oels auf, welches in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich war. Aether extrahirte 5,33 Proc. grünes halbfestes Harz, löslich in Chloroform, Benzol und absolutem Alkohol. Alkohol entzog dem so behandelten Pulver noch 1,60 Proc. harziges Extract, welches weder Tannin, noch ein Alkaloïd oder Glycosid enthielt. Im wässerigen Extracte (4,84 Proc.) liess sich hauptsächlich Schleim und Zucker nachweisen. — Das in Hager's Ph. Pr. I. 1019 wiedergegebene Ergebniss der Baup'schen Analyse enthält wesentlich vollständigere Angaben. (*Amer. Journ. of Pharm. Sept. 1886.*)

Hamamelis virginica L. — Walther B. Cheney's Analyse der Hopfenhainbuchenrinde hat einen Feuchtigkeitsgehalt von 9,75 Proc. der lufttrocknen Droge und einen Aschenrückstand von 6,16 Proc. ergeben. Der letztere bestand aus Mangansuperoxyd und Kieselsäure und den schwefelsauren, chlorwasserstoffsauren, phosphorsauren und kohlensauren Salzen des Kaliums, Natriums und Magnesiums. Das Benzin-Extract bestand in seiner Hauptsache aus verseifbarem Wachs und löste sich in Aether, absolutem Alkohol, Benzol, Chloroform und Terpenthinöl. An Aether gab die mit Benzin erschöpfte Rinde 7,65 Proc. hartes grünliches Extract ab, welches Tannin, nicht aber alkaloïdische Stoffe enthielt. Das alkoholische Extract (6,4 Proc.) enthielt neben Tannin noch Zucker, das wässerige vorzugsweise Glykose und Pectin, der Aetznatronauszug (1,75 Proc.) Eiweiss. Das Gesammtgewicht des gefundenen Zuckers betrug 1,4 Proc., das der Gerbsäure 6,75 Proc. und dasjenige der Cellulose 57,61 Proc. — Ein Alkaloïd oder Glykosid konnte nicht entdeckt werden. (*Amer. Journ. of Pharm. Sept. 1886.*)

Curcuma und Curcumin. — Nach einer von C. J. S. Thomson ausgeführten Analyse enthält das Curcumarhizom in 100 Teilen

1 Theil flüchtiges Oel,
12 - braunen Extractivstoff,
10 - Harz,
13 - Gummistoff,
57 - in Alkalien lösl. Substanz,
7 - Feuchtigkeit u. s. w.

Curcumin, welches im Rhizom zu 2—3 Proc. enthalten ist, wird aus demselben am einfachsten gewonnen, indem man das feine Pulver zuerst mit heissem Wasser, darauf mit Weingeist extrahirt, die vermischten Auszüge filtrirt, eindampft und den braunen Rückstand mit Aether auszieht. Das nach dem Verdunsten des Aethers in durchsichtiger Schicht zurückbleibende Curcumin lässt sich nach sorgfältiger Trocknung zu einem gelben Pulver zerreiben, welches bei 40° schmilzt und schon bei gewöhnlicher Temperatur bald zusammenfliesst. Die Entfärbung des Curcumins im Sonnenlichte ist bekannt, ebenso seine Lösungsverhältnisse in Wasser, Alkohol und Aether. In verdünnten Säuren löst sich das Curcumin nicht, wohl aber in concentrirten, und tritt in diesem Falle häufig eine Rothfärbung ein. Die carmoisinrothe Schwefelsäurelösung lässt auf Zusatz von Wasser das Curcumin wieder ausfallen, ebenso die Salzsäure- und Phosphorsäurelösung. Bleiacetat erzeugt in Curcuminlösung einen dunkelrothen, Bleinitrat einen gelben Niederschlag. Mit gleichen Theilen Wassers verdünnte Salpetersäure (4 Theile) wirken auf

Curcumin (1 Theil), besonders bei gelindem Erwärmen, stürmisch ein unter Bildung eines harzähnlichen Körpers, welcher sich abscheidet und vom Curcumin durchaus abweichende Eigenschaften zeigt, und einer in Lösung bleibenden gelben Substanz, welche in durchsichtigen Nadeln krystallisirt. (*Pharm. Journ. and Transactions. August 1886.*)

Zea Mays, chemische Untersuchung der Narben. — Das Petrolbenzin-Extract ergab 5,25 Proc. gelbes, in Chloroform und Aether lösliches, mit Aetzalkalien verseifbares fettes Oel, welches mit Salpetrigsäure bald erstarrte. Die so entfettete, darauf mit Aether extrahirte Droge gab an diesen 3,25 Proc. feste Materie ab, welche theils aus Chlorophyll und Harz, theils aus krystallinischer Mayssäure bestand. Durch Ausziehen des Harzgemisches vermittelst Wasser, Abdampfen und Umkrystallisiren aus Aether wurde die Säure rein gewonnen. Dieselbe erwies sich als löslich in Wasser, Aether und Alkohol, nicht aber in Petrolbenzin und bildete schön krystallisirende Salze, unter denen die rhombischen Prismen des Kalisalzes bemerkenswerth waren. Auser dem Oel und der Säure ergab die Analyse der Maysnarben noch Harz, Chlorophyll, Zucker, Gummisubstanz, Extractiv- und Eiweissstoff, Cellulose und Wasser. (*Amer. Journ. of Pharmacy. Aug. 1886.*

Amerikanischer Moschus. — Die unter diesem Namen neuerdings in den amerikanischen Handel gelangenden, der Moschusratte (Fiber Zibethicus) entstammenden Beutel sind schon öfter der Gegenstand der Untersuchung gewesen, welche sich wesentlich darauf beschränkt hatte, den Säcken das Moschusprinzip zu entziehen, um dasselbe zu Parfümeriezwecken zu verwerthen. Auch die hier vorliegende, von Charles Symes veröffentlichte Untersuchung dient diesem Hauptzweck. Verfasser schlägt folgendes Verfahren ein: 4 Unzen klein geschnittener Beutel werden, nachdem dieselben durch Pressen zwischen Papierlagen und Abwaschen mit Aether entfettet sind, in einer weithalsigen Flasche mit 15 Unzen rectificirtem Weingeist, 5 Unzen destill. Wasser und 20 Tropfen Salmiakgeist übergossen, $^{1}/_{4}$ Unze Thierkohle zugesetzt und 1 Monat unter öfterem Umschütteln bei Seite gestellt. Die alsdann durch Magnesia filtrirte Flüssigkeit besitzt den specifischen Moschusgeruch, daneben allerdings auch eine Spur vom Geruche ranzigen Oels. Verfasser ist der Ansicht, dass der Artikel dem echten Tonquinesischen Moschus nicht eher Concurrenz machen werde, als bis ein Verfahren ermittelt sei, welches eine vollständige Isolirung des Moschusprinzipes vom ranzigen Oel gestatte. Er weist darauf hin, dass dieser Zweck vielleicht erreicht würde, indem man schon den frischen Beuteln das zur Rancidität stark neigende fette Oel auf irgend eine Art entzöge. (*Pharm. Journ. and Transact. Oct. 2. 1886.*)

Vinum Ipecacuanhae, Notizen über dessen Darstellung. — Der im Ipecacuanhawein mit der Zeit sich abscheidende, Emetin und Kaliumtartrat enthaltende Bodensatz soll nach Sheustone's Untersuchungen um so früher und voluminöser auftreten, je mehr Gerbsäure der Wein enthält, und je unvollkommener das Präparat vor dem Zutritt der Luft geschützt ist. Verf. bestätigt im Uebrigen die im Jahre 1865 von Johnson ausgesprochene Behauptung, dass die Ursache dieser Abscheidung hauptsächlich in der Aufnahme von O seitens der Ipecacuanhasäure zu suchen sei. Auf Grund zahlreicher vergleichender Versuche verwirft Verf. bei der Darstellung des Vinum Ipecacuanhae den natürlichen Wein und empfiehlt das nach folgender Vorschrift rationell zusammengesetzte Medium:

Rectificirter Weingeist . .	23,0,
Glycerin	10,0,
Apfelsäure	0,5,
Wasser	67,0.

In dieser Flüssigkeit löst Verf. nach Vorschrift der Pharmakopöe der V. St. das Ipecacuanhaextract (dargestellt durch Extraction gröblich gepulverter

Ipecacuanhawurzel vermittelst Essigsäure im Percolator und Abdampfen), füllt das heiss gemachte Filtrat in Medicinflaschen, verkorkt nnd versiegelt. (*Pharmaceutical Journ. and Transact. Oct. 2. 1886.*

Salicylsäure, ihr Verhalten in den Lösungen gewisser Alkalisalze. — Die Eigenthümlichkeit der Alkalicarbonate und -acetate, sowie des Borax, die Löslichkeit der Salicylsäure in Wasser zu fördern und Lösungen zu erzeugen, welche in ihrer physiologischen Wirkung mit derjenigen einer reinen Salicylsäurelösung völlig übereinstimmen, ist bekannt, ebenso das Resultat des hierbei vor sich gehenden chemischen Prozesses, welcher mit der Bildung von normalem Salicylat und saurem Alkalisalz abschliesst. R. Rother's Untersuchungen thun dar, dass die erwähnte Eigenthümlichkeit der Alkalicarbonate u. s. w. auch den Citraten, Tartraten, Phosphaten und Pyrophosphaten, nicht aber den Sulfaten und Hypophosphiten zukommt. Verfasser theilt über diesen Gegenstand folgende Einzelheiten mit:

1) Kaliumacetat. $3 KAc + 2 HSl = 2 KSl + 1 KAc . 2 HAc$.
2) Kaliumcitrat. $2 K^3Ci + 3 HSl = 3 KSl + K^2HCi + KH^2Ci$.
3) Kaliumtartrat. $K^2T + HSl = KSl + KHT$.

Der Weinstein scheidet sich ab.

4) Seignettesalz. $KNaT + HSl = NaSl + KHT$.

Weinstein scheidet sich ab. Hierbei bemerkte Verfasser, dass die Angabe der Pharmakopöen, das Natriumsalicylat krystallisire in schuppenförmigen Blättchen, unrichtig und dahin zu berichtigen sei, dass sich diese dem Auge bei ungenügender Vergrösserung als Schuppen darbietenden Krystallformen unter einem gut vergrössernden Mikroskop in sternförmige Gebilde auflösen.

5) Natriumacetat wie Kaliumacetat.
6) Natriumcitrat wie Kalium citrat.
7) Natriumphosphat. $Na^2HPO^4 + HSl = NaSl' + NaH^2PO^4$.
8) Natriumpyrophosphat. $Na^4P^2O^7 + 2HSl = 2NaSl + H^2Na^2P^2O^7$.
9) Natriumborat. $Na^2B^4O^7 + 2HSl = 2NaSl + H^2B^4O^7$.

Der einzige Fall einer totalen Zersetzung des Alkalisalzes.

Die mit Hülfe von Borax und Natriumphosphat vorgenommenen Salicylsäurelösungen haben einen unangenehmen (erstere einen bitteren) Geschmack, während sich die mit Ammoniumcitrat und Seignettesalz hergestellten durch einen angenehmen, süss-säuerlichen Geschmack vortheilhaft auszeichnen. Bemerkenswerth ist noch, dass die vom Verf. unter analogen Bedingungen angestellten Versuche mit Benzoësäure resultatlos verliefen, während Gallussäure in höherem Verhältniss nur dann löslich war, sobald sich leichtlösliche Gallerten bilden konnten. (*Amer. Journal of Pharmacy. Sept. 1886.*

Zincum salicylicum. — Nach einer Mittheilung von F. H. Alcock, welcher neuerdings mehrere Zinksalicylate des Handels untersuchte, scheint dieses Salz nicht immer die gleiche Zusammensetzung zu haben. Von zwei verschiedenen Marken, welche Verf. zur Beurtheilung vorlagen, löste sich die eine leicht in Wasser, die andere nur zum Theil, indem geringe Mengen Zinkoxyd ungelöst zurückblieben. Erstere gab beim Veraschen einen eigenthümlichen angenehmen Geruch aus, färbte sich fleischroth und lieferte 20.8 Proc. ZnO, letztere entbehrte beim Erhitzen dieses eigenthümlichen Geruchs, färbte sich schwarz und enthielt 25,3 Proc. ZnO. (*Pharm. Journ. and Transact. Sept. 18. 1886.*)

Einwirkung der Oele auf Metalle. — Aus J. Redwood's vergleichenden Versuchen, welche in einem zwölfmonatlichen ruhigen Sichüberlassen von sorgfältig gereinigten, getrockneten und gewogenen Metallstücken in verschiedenen Oelarten bestehen, geht hervor, dass sich die Mineralöle im grossen Ganzen am indifferentesten gegen Metalle verhalten, während Walrathöl auf die meisten corrodirend einwirkt. Allein wo es sich um Combinationen von Eisen und Messing handelt, wie bei der Welle grosser Maschinerien, will Verf. eine Mischung von Mineralölen mit Rüb- oder

Walrathöl als das geeignetste Schmiermittel erkannt haben. (*The Pharm. Journ. and Transact. Juli 1886.*)

Ulexin nennt A. W. Gerrard das von ihm in den Samen von Ulex Europaeus aufgefundene Alkaloïd. Dasselbe bildet farb- und geruchlose Krystalle von bitterem, stechendem Geschmack, reagirt in wässeriger Lösung alkalisch, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt ohne Rückstand mit gelber russender Flamme. Seine Verbindungen mit HCl, $H^2 SO^4$, $H NO^3$ u. s. w. bilden schön krystallisirende Salze, welche in concentrirter wässeriger Lösung mit den Aetz-Alkalien — ausgenommen Ammoniak — im Ueberschuss lösliche Niederschläge erzeugen. Die 10procentigen Lösungen der Alkalicarbonate, sowie Jodkalium, Kaliumchromat, Chromsäure und Ferrocyankalium geben mit den Ulexinsalzen keinen. Pikrinsäure dagegen einen gelben Niederschlag. Kaliumpermanganat wird sofort reducirt. Die wässerige Lösung der reinen Base erzeugt mit Ferrosulfat einen grünen, mit Merkuronitrat einen schwarzen, mit Sublimat einen weissen Niederschlag. Die Darstellung des Ulexin aus den gepulverten Samen geschieht durch Extraction vermittelst 84procentigem Alkohol im Percolator, Abdampfen des filtrirten Auszuges und Behandeln des ölig-harzigen Rückstandes mit heissem Wasser. Die durch Abdampfen concentrirte wässerige Flüssigkeit wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten Chloroformauszüge verdampft und der syrupsdicke Rückstand mit HCl neutralisirt. Sofort gesteht das Ganze zu einer mehr oder minder dunkel gefärbten Krystallmasse, welche durch Abwaschen mit absolutem Alkohol, Auflösen in Wasser und nochmaligem Behandeln mit Ammoniak und Chloroform gereinigt wird. Die von Gerrard erzielte Ausbeute betrug 0,143 Proc. In physiologischer Beziehung soll das Ulexin dem Cocaïn gleichen, bei weitem aber nicht so stark wirken wie letzteres. (*Pharm. Journ. and Transact. August 86.*) *G. Gr.*

C. Bücherschau.

Pharmacopoea Fennica. Editio quarta. Helsingforsiae 1885. 230 S., 8°. Das einsame nordische Land, welches sich neben dem erdrückenden russischen Colosse immer noch eine gewisse Selbständigkeit zu bewahren vermocht hat, besitzt auch eine eigene, voriges Jahr in zweiter Ausgabe erschienene Pharmacopöe, eine der nicht mehr zahlreichen in lateinischer Sprache verfassten Pharmacopöen. Dieselbe ist, wie die Herausgeber ausdrücklich bemerken, in den meisten Stücken in Übereinstimmung mit der von ihnen hochgeschätzten Pharmacopoea Germanica. Die meisten Rohstoffe der letztern sind auch von der finnischen Pharmacopöe aufgenommen worden und nur sehr wenige andere, wie z. B. etwa Semen Calabar (vernünftiger Weise hier nicht mit dem eben so abgeschmackten, wie unzutreffenden Namen Semen Physostigmatis bedacht). Von Pharm. Germ. weichen die Finländer insofern ab, als sie den in ihrer Pharmacopöe aufgenommenen Pflanzen und Thieren die Autornamen beisetzen.

Auch in Betreff der chemischen Präparate schliesst sich die finnische Pharmacopöe sehr nahe der Pharmacopoea Germanica an, sowohl rücksichtlich der Auswahl als auch in Betreff der Prüfungsvorschriften. Doch begegnen uns einige wenige in der Ph. Germ. fehlende Präparate, wie z. B. Acidum succinicum, Amygdalinum (zu „Emulsio hydrocyanica“ dienend), Hypophosphis calcicus, Sulfas cinchonicus. Ein sehr bedeutender Unterschied liegt aber in der Benennung der Salze, indem die Finländer hierbei von der Säure ausgehen und dieses Verfahren unter anderem auch mit dem Hinweise z. B. auf Kalium chloricum ($ClO^3 K$) und Kalium chloratum (KCl) begründen. Allerdings ist es ein wenig sicherer, Chloras kalicus und Chloretum kalicum zu sagen, doch hätten die Verfasser besser gethan, Chloridum statt Chloretum

zu sagen. Auch verfährt Parm. Germ. richtiger, indem sie z. B. Morphinum hydrochloricum aufgenommen hat, während Pharm. Fennica keinen Anstoss daran nimmt, Chloretum morphicum, Chloretum chinicum, Chloretum pilocarpicum neben Chloretum ferricum, Chloretum natricum zu stellen, obwohl hier zwei verschiedene Classen von Verbindungen vorliegen. Eine weit gehende Genauigkeit spricht sich dagegen in der Bezeichnung Hydratocarbonas aus; allerdings entschuldigen die Herausgeber die Hässlichkeit dieses wie es scheint im Norden eingebürgerten Wortes. Pharm. Germ. hat es gewagt, Cerussa, Ferrum carbonicum, Magnesium carbonicum zu sagen und Carbonate sind ja doch diese „Hydratocarbonate“ immerhin.

Die Prüfungsmethoden der Ph. Fennica stimmen meist mit denjenigen der Ph. Germ. überein. Wo erstere wässerige Auflösungen vorschreibt, setzt sie Doppelpuncte, z. B. bei Chloretum ammonicum 1:20. Da unter den Reagentien viele Lösungen aus 1 Theil eines Salzes und 9 oder 19 Th. Wasser bestehen, so ist zu schliessen, dass unter einer durch 1 : 20 ausgedrückten Auflösung ebenfalls ein Theil Substanz, gelöst in 19 Th. Wasser zu verstehen sei. In unzweideutiger Weise drückt Pharm. Germ. dieses Verhältnis durch 1 = 20 aus. Auch die von Ph. Fennica vorgeschriebenen Gehaltsbestimmungen des Opiums und der Chinarinde sind wesentlich die in Deutschland üblichen und die so viel besprochene Arsenprüfung mit Hülfe von Silbernitratlösung (1 = 2 Pharm. Germ., 1 : 2 Ph. Fennica) hat in Finland ebenfalls Billigung gefunden.

Sehr zweckmässig ist die Angabe der meisten Gewichtsverhältnisse in Wort und Zahl, doch ist es nicht ganz consequent, wenn z. B. gesagt wird: Acidi (hydrochlorici) grammata 3,65 ad justam neutralisationem centimetra cubica viginti quinque (25) liquoris hydratis Kalici requirent; der Decimalbruch schreckte hier wie in allen andern ähnlichen Fällen von der Übersetzung in wörtlichen Ausdruck ab.

Der Gesamtcharacter der beiden Pharmacopöen ist somit der Hauptsache nach übereinstimmend, sowohl in Betreff des eigentlichen Textes als der Beigaben. Zahlreichere Abweichungen im einzelnen stellen sich aus der Reihe der Magistralformeln heraus, sind aber doch im ganzen nicht von grosser Bedeutung.

Die Ausstattung der Ph. Fennica ist bei bedeutend kleinerem, daher handlicherem Formate, eine vorzügliche zu nennen.

Ph. Fennica darf wohl in Deutschland kaum auf grössere Verbreitung Anspruch machen, doch hat sie bereits von Seite des Dr. Hirsch in seiner Universal-Pharmakopöe die erforderliche eingehende Beachtung gefunden.

Mit der Ph. Fennica zusammengebunden, bildet die Pharmacopoea militaris Fennica in zweiter Auflage (1885) einen besonders paginirten Anhang von 56 Seiten. Die meisten Artikel der letztern bestehen aus lateinischen, auf die Landespharmacopöe verweisenden Überschriften, welchen jedoch hier die Namen in schwedischer Sprache beigegeben sind. Eine Anzahl von Magistralformeln jedoch ist mit besondern Vorschriften bedacht.

F. A. Flückiger.

Pharmazeutischer Almanach. Kalender für Apotheker, Militär-Medicamenten-Beamte etc. Herausgegeben von Dr. Hans Heger. Neue Folge. Zwölfter Jahrgang. 1887. Wien. Verlag von Moritz Perles. — Derselbe schliesst sich, was Ausstattung und Inhalt betrifft, seinem Vorgänger an, nur ist bezüglich der letzteren den derzeitigen Verhältnissen Rechnung getragen. Eine Bereicherung hat der neue Almanach erfahren durch die S. 79 aufgeführte Taxe für chemisch-technische und mikroskopische Untersuchungen, berechnet nach den in Deutschland üblichen Tarifen, ferner durch Tabellen über die Ausbeute beim Trocknen frischer Pflanzentheile und Angaben über explosive Arzneimischungen. Ebenso finden wir diesmal eine Zusammenstellung der Pflichten und Generalregeln für Rezeptar und Defektar nach Hager. Hieran schliesst sich dann eine Aufzählung der neueren Arzneistoffe

und eine kurze Charakteristik derselben, wie auch eine dergleichen bezüglich der die Pharmacie betreffenden neueren behördlichen Erlasse und Verordnungen. Darauf folgen wie seither die Verzeichnisse der Studirenden, Apotheker etc. der österreichisch-ungarischen Monarchie und der angrenzenden Länder. Das Tagebuch bildet die zweite Abtheilung. Der Almanach hat für die Kollegen der betreffenden Staaten den gleichen Werth und die gleiche Bedeutung, wie für uns die bekannten deutschen pharmazeutischen Kalender, den im Grenzverkehr stehenden wird er sicher in so manchen Fällen als Rathgeber willkommen sein. *Bt.*

Abriss der chemischen Technologie mit besonderer Rücksicht auf Statistik und Preisverhältnisse. Von Dr. Ch. Heinzerling, Docent am Polytechnikum in Zürich. Cassel und Berlin 1886. Verlag von Theodor Fischer.

Das vorliegende, 32 S. fassende Probeheft behandelt die Textilindustrie in nachstehender Reihenfolge bezüglich des Materials: Pflanzenstoffe. 1) Haarförmige — Baumwolle —, 2) Bastfaser, a. des Flachses, b. des Hanfes, c. Nesselfaser, Jute und anschliessend kurz die Stengel- und Holzfaser — Manilla-(Musa-Arten) und Neuseeländer Hanf (Phormium tenax), Agave-, Cocos- und Palmenfaser. Die thierischen Faserstoffe werden klassifizirt in 1) Wolle und Haare verschiedener Thiere, 2) Seide, das Gespinnst verschiedener Bombyx-Arten; als mineralische Faserstoffe sind Asbest- und Glaswolle bezeichnet.

Nach Anführung der verschiedenen Gossypiumarten — Stammpflanze der Baumwolle — wird zunächst dieser Faserstoff selbst, sein Verhalten unter dem Mikroskop und gegen chemische Reagentien, seine Bezeichnung nach den verschiedenen Erzeugungsländern besprochen und die dabei auftretenden Abweichungen hervorgehoben. Darauf folgt eine Beschreibung ihrer Vorbereitung für die Spinnmaschine und eine Charakterisirung der von dieser gelieferten Garne und der daraus verarbeiteten Gewebe. S. 5 folgen statistische Angaben über die Baumwolle und zwar über die Production und Entwickelung derselben — Ernte, Export, Preis etc. — Tabellen über den enormen Aufschwung dieser Industrie, den steigenden Consum der Rohbaumwolle, der daraus fabricirten und exportirten Garne und Zeuge und den Werth, den dieselben repräsentiren. Auf S. 11 ist eine übersichtliche Zusammenstellung bezüglich der Ein- und Ausfuhr für die wichtigsten europäischen Staaten, eine dergl. die Verarbeitung der Baumwolle betreffend unter Angabe der Zahl der Spindeln, wie der beschäftigten Arbeiter, wie denn überhaupt die Statistik ganz besonders berücksichtigt. — Unter 2 schliesst sich hier an die Besprechung der Bastfaser des Flachses, des Hanfs und der Jute. Nach Angabe der Stammpflanzen werden zunächst die verschiedenen Manipulationen — Röstprocess, Brechen, Schwingen etc. — behufs Isolirung derselben von den anderen Gewebselementen, beschrieben und die aus der Faser hergestellten verschiedenartigen Gewebe besprochen. Hieran schliesst sich eine Reihe diese Industrie betreffender Notizen in gleicher Ausdehnung wie bei der Baumwolle. Als Anhang werden dann noch als von geringerer Bedeutung verschiedene Stengel- und Holzfasern — Manilla- und Neuseeländer Hanf, Cocos-, Agave- und Palmfaser — erwähnt. Der Schluss der Probelieferung behandelt die thierische Wolle und deren Verarbeitung.

Aus Vorstehendem dürfte zur Genüge hervorgehen, mit welcher Gründlichkeit der vorliegende Gegenstand behandelt. Laut dem auf dem Umschlage gegebenen Inhaltsverzeichniss sollen in den etwa 50 Bogen umfassenden 9 Lieferungen (à Lieferung 2 ℳ) die wichtigsten Verbrauchsgegenstände und Industrien — Leinen-, Papier-, Spiritus-, Zuckerfabrikation, Kaffee, Thee, Fleisch, Milch, Wein und Bier, Beleuchtungs-, Explosiv- und Farbstoffe, Glas-, Thon- und Metallwaaren — in das Bereich der Besprechung gezogen werden. *Bertram.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Verzeichniss

über Band 224 des Archivs der Pharmacie (dritte Reihe Band 24).

Jahrgang 1886.

I. Sachverzeichniss.

A.

B.

C.

D.

F.

G.

H.

N.

Q.

R.

II. Bücherschau.

III. Schriftsteller-Verzeichniss.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

M.

N.

O.

P.

Q.

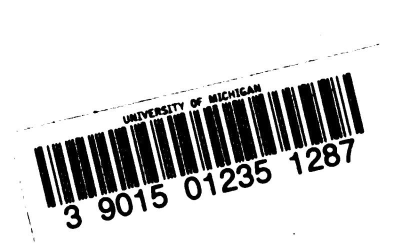
R.

S.

T.

Berichtigung. S. 1017 Zeile 9 v. o. muss es heissen: 100 Liter Luft statt 1000.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.


UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 01235 1287

